

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARIANE FURTADO GONÇALVES

**VARIAÇÃO TEMPORAL E ESPACIAL DA PRESENÇA DOS METAIS PESADOS
Cd, Cr, Ni, Pb, Zn NA BACIA DO RIO BARIGÜI E IDENTIFICAÇÃO DE SUAS
FONTES POTENCIAIS**



CURITIBA

2008

MARIANE FURTADO GONÇALVES

**VARIAÇÃO TEMPORAL E ESPACIAL DA PRESENÇA DOS METAIS PESADOS
(Cd, Cr, Ni, Pb, Zn) NA BACIA DO RIO BARIGÜI E IDENTIFICAÇÃO DE SUAS
FONTES POTENCIAIS**

Dissertação apresentada no curso de pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, área de concentração em Recursos Hídricos, Departamento Hidráulica e Saneamento, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para obtenção do título de mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientadora: Dr^a. Regina Tiemy Kishi
Co-orientador: Dr. Cristovão V. S. Fernandes

CURITIBA

2008



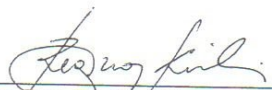
TERMO DE APROVAÇÃO

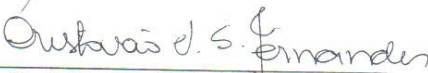
MARIANE FURTADO GONÇALVES

**“VARIAÇÃO TEMPORAL E ESPACIAL DA PRESENÇA DE METAIS
PESADOS Cd, Cr, Ni, Pb, Zn NA BACIA DO RIO BARIGÜI E
IDENTIFICAÇÃO DE SUAS FONTES POTENCIAIS.”**

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, pela comissão formada pelos professores:

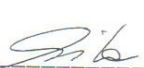
PRESIDENTE:


Prof. Dra. Regina Tiemy Kishi
Universidade Federal do Paraná
Orientador


Prof. Dr. Cristóvão V.S. Fernandes
Universidade Federal do Paraná
Co-orientador

MEMBROS:


Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi
Universidade Federal do Paraná


Prof. Dr. Maria Cristina Borba Braga
Universidade Federal do Paraná


Prof. Dr. Sandro Froehner
Universidade Federal do Paraná

Curitiba, 25 de abril de 2008

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela força e coragem que me proporciona todos os dias da minha vida.

À Joaquim, meu pai, por sempre acreditar em mim; a Dency, minha mãe, por nunca deixar de ser minha melhor amiga; ao meu irmão Paulo, por deixar minha vida mais alegre e emocionante.

À minha orientadora Regina Kishi pelo grande ensinamento de vida e profissional.

Ao meu co-orientador Cristovão Fernandes, pelo apoio na dissertação.

Aos meus amigos da UFPR: Raquel, Franciele, Priscila, Michael, Mônica, Jonas, Clarissa, Tatiana, Carla, Lupe, Luís e todos os outros que deixaram o meu aprendizado mais alegre.

As pessoas que moraram comigo na GB3, e que foram muito especiais, uma família de verdade durante esses dois anos: Mara, Heveline, Gláucio, Sol, Vânia, Breno, John, Kátia, e todos os outros. E aos amigos sempre presentes : Karlla, Claryce e Ricardo.

Aos amigos da minha cidade, que torcem por mim e nunca esqueceram a amizade. Ao meu namorado Márcio, sempre presente em meus pensamentos.

À toda equipe de campo, que deu um grande apoio nas campanhas: Raquel, Ângelo, Cristiane, Willian, Luís Carlos, Prof. Maria Cristina, Prof. Sandro, Carla, Cristiane e outros.

Ao LACTEC, pelas determinações de metais, que sem ele esse trabalho não poderia se realizar; ao LAMIR, pela análise granulométrica; ao LABEAM pelas análises químicas; a SEAB pelas informações referentes às atividades agrícolas; e a SUDERHSA fornecimento dos dados georeferenciados do rio Barigüi.

E à CAPES, pelo apoio financeiro.

"Nem tudo que se enfrenta pode ser
modificado, mas nada pode ser
modificado até que seja enfrentado"

Albert Einstein

RESUMO

Este trabalho consiste na avaliação da variação temporal e espacial da presença dos metais pesados (Cd, Cr, Ni, Pb e Zn) na bacia do rio Barigüi e na identificação de suas fontes potenciais, a bacia em questão localiza-se na região metropolitana de Curitiba-PR. Foram coletadas amostras de água e sedimento superficial do rio, para determinação dos metais: chumbo, níquel, zinco, cádmio e cromo; e algumas variáveis que influenciam sua permanência (pH, temperatura, oxigênio dissolvido, DBO, DQO e sólidos). No total foram feitas cinco campanhas, com amostragens variando de 1 a 9 pontos por campanha. Concomitantemente, realizou-se um levantamento das potenciais fontes poluidoras de metais pesados, utilizando planos de informações georeferenciadas e geoprocessamento. As análises laboratoriais foram realizadas pelo CEPPA, LACTEC, LABEAM e LAMIR. A avaliação dos resultados foi realizada em relação ao conteúdo de metal na água e no sedimento de fundo do rio, à cargas de metais do rio Barigüi e à análise estatística de correlação dos metais com as variáveis de influência. A bacia do rio Barigüi foi dividida em cinco trechos, onde foram observadas as fontes de metais e comportamento das concentrações de metais na água e no sedimento. Os resultados das análises mostraram baixas concentrações destes metais na água, e concentrações dos mesmos no sedimento da foz do rio Barigüi pouco acima do nível de referência preconizados pela CETESB para níquel e chumbo, e acima do nível de referência para zinco. Havendo uma diminuição do pH e do oxigênio dissolvido de acordo com a proximidade de áreas industriais. Houve também uma variação significativa para os sólidos presente na água de uma campanha para outra.. Quando se avaliou as concentrações temporais dos metais, o zinco foi o metal que apresentou maior variação entre as campanhas. Notou-se que nos dois primeiros trechos as concentrações de metais foram baixas, com pH em condições neutras, não havendo problemas com déficit de oxigênio. As concentrações de metais no terceiro trecho aumentaram no sedimento em relação ao trecho anterior, havendo uma pequena diminuição no valor do pH, porém mantendo-se na faixa de neutralidade. Observou-se uma diminuição nos valores encontrados para o oxigênio dissolvido. No quarto trecho houve um aumento na concentração dos metais em relação aos trechos anteriores, porém o valor de pH diminuiu, assim como o valor do oxigênio dissolvido. Houve um aumento na concentração de metais no trecho 5. Neste trecho que os valores de pH passaram a ser mais ácidos, porém mantendo-se na faixa da neutralidade. Os valores de oxigênio dissolvido nesse trecho, pouco variaram em relação ao trecho anterior, mantendo-se bastante baixo. Os trechos três e quatro do rio foram os que apresentaram maior concentração de todos os metais estudados, e os trechos um e dois concentrações menores.

Palavras- chave: Metais pesados. Fontes Potenciais. Bacia do rio Barigüi.

ABSTRACT

This work consists in analyses of the time and space variation of pollution by heavy metals (Cd, Cr, Ni, Pb and Zn) at Barigüi basin and identifies the potential sources, in metropolitan area of Curitiba-PR. Water and sediments samples was collected from the bottom of the river for metals determination: lead, nickel, zinc, cadmium and chromium; and some influence variable (pH, temperature, dissolved oxygen, BOD, COD and solids). Had been made five collection, with samples varying between 1 to 9 points for each collection. Have been a list of the potential heavy metals polluting sources with information of Georeferenced and Geoprocessing. The laboratory analyses had been carried through CEPPA, LACTEC, LABEAM and LAMIR. The results evaluation was made in a concentration of metal found in the water and the sediment, of metal from the Barigüi River and statistics analysis of metals correlation with the variable influence. The Basin of Barigüi River was divided in five stretches, where the sources and behavior of the metal concentrations had been observed. The results of the analyses show low concentrations of these metals in the water, and about these same metals concentrations in sediment from estuary of Barigüi River was little above of reference level by CETESB for nickel and lead, and above of reference level for zinc. Having a reduction for pH and the dissolved oxygen in accordance with the proximity of industrial areas. When was evaluated the secular concentrations of metals, the zinc was the metal which presented greater variation between the campaigns. It was noticed that in the first two stretches the metal concentrations had been low, with pH in neutral conditions, without problems with lack oxygen. The metal concentrations in the third stretch had increased in the sediment comparing with the previous stretch, occurring a small reduction in the value of pH, however remaining in the neutrality band. It could be observed a decreasing in the values found in dissolved oxygen. In the fourth stretch had an increase in the metal concentration comparing with the previous stretches, however the value of pH was reduced, as well as the dissolved oxygen value. Had an increase in the metal concentration in stretch 5. In this stretch the PH values had become more acid, however remaining in the band of the neutrality. The values of dissolved oxygen in this stretch, had varied very little comparing with the previous stretch, remaining very low. The third and fourth segment of the Barigüi River was greater concentration of all metals of this work and the first and second segment has lower concentration.

Key Words: Heavy metal. Potential Sources. Barigüi Basin.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESQUEMA DOS PRINCIPAIS PROCESSOS ENVOLVENDO SUBSTÂNCIAS TÓXICAS	22
FIGURA 2 - MOVIMENTO DOS AGROTÓXICOS EM ECOSISTEMAS AQUÁTICOS	24
FIGURA 3 - PRINCIPAIS FONTES DE METAIS PESADOS E SEUS CAMINHOS.....	34
FIGURA 4 - EMISSÕES E TRANSPORTES DE METAIS PESADOS EM ESTRADAS	46
FIGURA 5 - LOCALIZAÇÃO DA BACIA DO RIO BARIGÜI DENTRO DA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA	61
FIGURA 6 - ALTITUDES NA BACIA DO RIO BARIGÜI	63
FIGURA 7 - TIPOS DE SOLOS DA BACIA DO RIO BARIGÜI.....	64
FIGURA 8 - MAPA DE USO E OCUPAÇÃO DO SOLO DA BACIA DO RIO BARIGÜI	66
FIGURA 9 - INFORMAÇÕES DA ÁREA DE ESTUDO UTILIZADOS	75
FIGURA 10- SEGMENTAÇÃO DA BACIA DO RIO BARIGÜI.....	76
FIGURA 11 - LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	78
FIGURA 12 - NANOBACIAS CONTRIBUINTES PARA OS PONTOS DE COLETA	84
FIGURA 13 - METAIS PRESENTES NOS SOLOS DO RIO BARIGÜI	93
FIGURA 14 - MAPAS DAS FONTES POTENCIAIS PARA CADA TRECHO DA BACIA DO RIO BARIGÜI	95
FIGURA 15 - RESULTADOS DAS CONCENTRAÇÕES DE CÁDMIO NA ANÁLISE NO SEDIMENTO DO FUNDO RIO BARIGÜI.....	98
FIGURA 16 - RESULTADOS DAS CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO NA ANÁLISE NO SEDIMENTO DO FUNDO RIO BARIGÜI.....	98
FIGURA 17 - RESULTADOS DAS CONCENTRAÇÕES DE CROMO NA ANÁLISE NO SEDIMENTO DO FUNDO RIO BARIGÜI.....	99
FIGURA 18 - RESULTADOS DAS CONCENTRAÇÕES DE NÍQUEL NA ANÁLISE NO SEDIMENTO DO FUNDO RIO BARIGÜI.....	100
FIGURA 19 - RESULTADOS DAS CONCENTRAÇÕES DE ZINCO NA ANÁLISE NO SEDIMENTO DO FUNDO RIO BARIGÜI.....	100
FIGURA 20 - VAZÕES NOS PONTOS DE COLETA, EM TODAS AS CAMPANHAS.....	102
FIGURA 21 - CARGAS DE METAIS NO RIO BARIGÜI	103
FIGURA 22 - CARGA E CONCENTRAÇÃO DO CROMO E DO ZINCO	103
FIGURA 23 - PH OBSERVADO NAS COLETAS DE CAMPO	104
FIGURA 24 - OXIGÊNIO DISSOLVIDO MEDIDOS NAS COLETAS DE CAMPO	105
FIGURA 25 - CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS E DISSOLVIDOS	106
FIGURA 26 - VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE, AO LONGO DO RIO BARIGÜI.....	107
FIGURA 27 - TURBIDEZ.....	108
FIGURA 28 - DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO E DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO	108
FIGURA 29 - RESULTADOS GRANULOMÉTRICOS	109
FIGURA 32 - CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE O PH E A CONDUTIVIDADE (A), DBO (B) E OD (C)	111
FIGURA 33 - CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE O OXIGÊNIO DISSOLVIDO E A DBO (A) E DQO (B)	112
FIGURA 34 - CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE SÓLIDOS TOTAIS E SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS COM A DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO.....	112
FIGURA 35 - CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE A CONDUTIVIDADE E OXIGÊNIO DISSOLVIDO PRESENTE NA ÁGUA (A) E A TEMPERATURA DA ÁGUA (B).	113
FIGURA 36 - CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE A CONDUTIVIDADE E SÓLIDOS PRESENTES NA ÁGUA.....	114
FIGURA 37- CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE TURBIDEZ E SÓLIDOS SUSPENSOS.....	115
FIGURA 38 - AVALIAÇÃO ESPACIAL DOS METAIS PESADOS NOS CINCO TRECHOS	118
FIGURA 39 - AVALIAÇÃO TEMPORAL DOS METAIS PESADOS NAS CAMPANHAS DE CAMPO.....	120

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPARAÇÃO ENTRE POLUENTES CONVENCIONAIS E TÓXICOS	20
TABELA 2 - POLUENTES PRIORITÁRIOS MAIS COMUMENTE ENCONTRADOS EM EFLUENTES INDUSTRIAIS	20
TABELA 3 - EFEITOS DOS METAIS NA SAÚDE DO SER HUMANO	30
TABELA 4 - PRINCIPAIS FONTES DE METAIS	33
TABELA 5 - TIPOS DE INDÚSTRIAS GERADORAS DE METAIS PESADOS.	36
TABELA 6 – TAXAS DE PERDA DE METAIS DE TELHADOS PARA O MEIO AMBIENTE.....	39
TABELA 7 - TAXA DE DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA EM 1985 (G/HA.A).....	40
TABELA 8 - DEPOSIÇÃO MÉDIA DE METAIS PESADOS NA ALEMANHA, CALCULADA COM BASE NOS VALORES DA AGÊNCIA FEDERAL DO AMBIENTE, DADO EM G/(HA.A).....	41
TABELA 9 - QUANTIDADE DE METAIS CONTIDAS NOS PNEUS	43
TABELA 10 - FATOR DE EMISSÃO E_f EM MG/KM PARA QUANTIFICAÇÃO DO DESGASTE DE ESTRADAS E O CÁLCULO DA EMISSÃO.....	45
TABELA 11 - CONCENTRAÇÕES EXTRAÍDAS DA LITERATURA PARA METAL PESADO NA DRENAGEM URBANA EM MG/L.....	47
TABELA 12 - CONCENTRAÇÃO DE METAIS NO CHORUME COLETADO NOS MÓDULOS I E II DO ATERRO SANITÁRIO DE RIBEIRÃO PRETO, SÃO PAULO.....	48
TABELA 13 - CLASSE DOS RESÍDUOS SÓLIDOS	49
TABELA 14 - CONCENTRAÇÕES NORMAIS PARA METAIS PESADOS NO CABELO HUMANO ..	50
TABELA 15 - CONTEÚDO MÉDIO NATURAL DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICO NOS PRINCIPAIS TIPOS DE ROCHAS.	52
TABELA 16 - PADRÕES DE QUALIDADE DA ÁGUA ESTABELECIDOS PARA ALGUMAS VARIÁVEIS	55
TABELA 17 - LINHAS GUIAS CANADENSES PARA A PROTEÇÃO DA VIDA AQUÁTICA, VALORES DE METAIS NO SEDIMENTO DE FUNDO.....	56
TABELA 18 - PADRÕES DE QUALIDADE DA ÁGUA ESTABELECIDOS PARA ALGUMAS VARIÁVEIS	56
TABELA 19 - VALORES ORIENTADORES PARA SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA NO ESTADO DE SÃO PAULO	58
TABELA 20 - PARÂMETROS DE REFERÊNCIA PARA QUALIDADE DE SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	58
TABELA 21 - LIMITES ESPECIFICADOS PELA USEPA , WHO E MINISTÉRIO DA SAÚDE PARA ÁGUA POTÁVEL	59
TABELA 22 - ÁREA DE DRENAGEM DA BACIA DO RIO BARIGÜI.....	62
TABELA 23 - TIPO DE INDÚSTRIAS QUE CONTRIBUEM COM AS CONCENTRAÇÕES DE METAIS NOS CORPOS DE ÁGUA.	69
TABELA 24 - AGROTÓXICOS UTILIZADOS NO ESTADO DO PARANÁ.....	70
TABELA 25 - TIPOS DE AGROTÓXICOS UTILIZADOS EM CULTURAS DIVERSAS.....	70
TABELA 26 - SOLOS QUE APRESENTAM METAIS EM SUA COMPOSIÇÃO	73
TABELA 27 - DADOS UTILIZADOS NA IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES POTENCIAIS DE METAIS PESADOS.....	73
TABELA 28 - DESCRIÇÃO E FONTE DAS CAMADAS UTILIZADAS PARA OBTENÇÃO DE INFORMAÇÕES SOBRE AS FONTES DE METAIS PESADOS	74
TABELA 29 - DESCRIÇÃO DOS PONTOS DE COLETA	77
TABELA 30 - MÉTODO E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NAS CAMPANHAS	79
TABELA 40 - CARACTERÍSTICAS DOS PONTOS DE COLETA.....	80
TABELA 31- ESCALA GRANULOMÉTRICA DE WENTWORTH.....	82
TABELA 32 - LISTA DE INDÚSTRIAS CONTRIBUINTES PARA O LANÇAMENTO DE METAIS PESADOS NA BACIA DO RIO BARIGÜI	88
TABELA 33 - CARGAS DE METAIS PESADOS	89
TABELA 34 - TIPO DE CULTIVOS DE CADA MUNICÍPIO AO QUAL A BACIA DO RIO BARIGÜI PERTENCE.....	90
TABELA 35 - RUAS E AVENIDAS PRÓXIMAS AOS PONTOS DE COLETA	90
TABELA 36 - ATERROS SANITÁRIOS PRESENTES NA BACIA DO RIO BARIGÜI.	91
TABELA 37 - CEMITÉRIOS DA BACIA DO RIO BARIGÜI	92
TABELA 38 - SOLO CONTIDOS NA BACIA DO RIO BARIGÜI.....	93

TABELA 39 - FONTES POTENCIAIS DE METAIS POR TRECHO	94
TABELA 41 - CONCENTRAÇÕES DE METAIS NA ÁGUA (MG/L)	97
TABELA 42 - VALORES DO COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR DE PEARSON ENTRE AS VARIÁVEIS	115

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

APHA – Associação Americana Pública de Saúde
CCME – Ministério Canadense do Meio Ambiente
CEPPA – Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos
CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
ETAAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-AES – Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado
ICP-MS – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado
LABEAM – Laboratório Professor Francisco Borsani Netto
LACTEC – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento
LAMIR – Laboratório de Mineralogia da UFPR
MS – Ministério da Saúde
OMS – Organização Mundial de Saúde
R.F.F.S.A – Rede Ferroviária Federal Sociedade Anônima
SANEPAR – Companhia de Saneamento do Paraná
SEAB – Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Paraná
SEMMA/PR – Secretaria Municipal do Meio Ambiente
SUDERHSA – Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental
TNO – Organização holandesa de Pesquisa Aplicada
UFPR – Universidade Federal do Paraná
UK – Agência do Meio Ambiente
UNEP – Programa Ambiental das Nações Unidas
UNESCO – Organização das Nações Unidas para Educação, Ciência e Cultura
USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UTM – Universal Transversal de Mercator
WHO – Organização Mundial de Saúde
UBA – Federação de Pesquisa Ambiental da Alemanha
VCM – Cloreto de Vinila

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVO.....	17
2.1	GERAL.....	17
2.2	ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	SUBSTÂNCIAS TÓXICAS.....	18
3.1.1	ABORDAGEM GERAL DOS PROCESSOS ENVOLVENDO SUBSTÂNCIAS TÓXICAS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS.....	21
3.2	METAIS PESADOS	24
3.2.1	METAIS PESADOS ESSENCIAIS.....	25
3.2.1.1	Níquel (Ni).....	25
3.2.1.2	Zinco (Zn).....	25
3.2.2	METAIS PESADOS NÃO ESSENCIAIS.....	26
3.2.2.1	Cádmio (Cd).....	26
3.2.2.2	Chumbo (Pb).....	26
3.2.2.3	Cromo (Cr).....	27
3.2.3	EFEITO.....	28
3.2.3.1	Toxicidade dos metais pesados.....	28
3.2.3.2	Importância sanitária.....	28
3.2.3.3	Bioacumulação de metais pesados	30
3.3	PRINCIPAIS FONTES DE METAIS PESADOS E TRANSPORTE ATÉ CORPOS DE ÁGUA SUPERFICIAL	31
3.3.1	ENTRADA DE METAIS PESADOS POR FONTES PONTUAIS.....	34
3.3.1.1	Indústrias	35
3.3.1.2	Locais contaminados por atividade de mineração.....	36
3.3.1.3	Efluente doméstico	37
3.3.1.4	Telhados e fachadas.....	38
3.3.2	APORTE DE METAIS PESADOS POR FONTES DIFUSAS	39
3.3.2.1	Deposição Atmosférica	39
3.3.2.2	Áreas agrícolas	41
3.3.2.3	Estradas e veículos.....	42

3.3.2.4	Drenagem urbana	47
3.3.2.5	Áreas de despejo e deposição de resíduos sólidos.....	47
3.3.2.6	Cemitérios.....	49
3.3.2.7	Solo.....	51
3.4	PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A PRESENÇA DE METAIS NOS CORPOS DE ÁGUA	52
3.4.1	PH.....	52
3.4.2	OXIGÊNIO DISSOLVIDO.....	53
3.4.3	SÓLIDOS	53
3.4.4	CONDUTIVIDADE.....	54
3.4.5	TURBIDEZ	54
3.4.6	DBO E DQO	54
3.4.7	GRANULOMETRIA	55
3.5	CRITÉRIOS DE QUALIDADE	55
4	ÁREA DE ESTUDO.....	60
4.1	CLIMA.....	61
4.2	FISIOGRAFIA	62
4.3	RELEVO	62
4.4	PEDOLOGIA.....	63
4.5	VEGETAÇÃO E USO DO SOLO	65
4.6	REDE URBANA.....	66
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	68
5.1	IDENTIFICAÇÃO DAS EMISSÕES DE METAIS NA BACIA HIDROGRÁFICA.....	68
5.1.1	TIPOS DE INDÚSTRIAS GERADORAS DE METAIS	68
5.1.2	FONTES DIFUSAS A PARTIR DE ÁREAS AGRÍCOLAS.....	69
5.1.3	FONTES DIFUSAS PROVENIENTE DO SISTEMA VIÁRIO	70
5.1.4	FONTES PONTUAIS DE LANÇAMENTO DE ESGOTO	71
5.1.5	FONTES DIFUSAS DE ÁREAS DE ATERROS DE DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS	71
5.1.6	FONTES DIFUSAS DE ÁREAS DE CEMITÉRIOS	72
5.1.7	TIPOS DE SOLOS.....	72
5.1.8	MATERIAL UTILIZADO PARA ANÁLISE DE EMISSÕES DAS FONTES POTENCIAIS E DEFINIÇÃO DE TRECHOS DA BACIA PARA ANÁLISE.....	73
5.2	MONITORAMENTO TEMPORAL E ESPACIAL DOS METAIS: CD, CR, PB, NI E ZN, NO RIO BARIGÜI ..	76
5.2.1	CAMPANHAS DE CAMPO	76

5.2.1.1	Pontos de monitoramento.....	79
5.2.2	MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DOS METAIS E DAS SUAS VARIÁVEIS DE INFLUÊNCIA.....	81
5.2.2.1	Metais pesados, sólidos e turbidez.....	81
5.2.2.2	Determinação Granulométrica	82
5.3	ANÁLISE DAS CONCENTRAÇÕES, CARGAS E ESTATÍSTICA	82
5.3.1	CÁLCULO DAS VAZÕES E DAS CARGAS.....	82
5.3.1.1	Vazão.....	82
5.3.1.2	Carga	84
5.3.2	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	85
5.3.3	ANÁLISE ESPACIAL E TEMPORAL POR TRECHOS	86
6	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	87
6.1	AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES E FONTES POTENCIAIS DE METAIS PESADOS NA BACIA EM ESTUDO	87
6.1.1	TIPOS DE INDÚSTRIAS PRESENTES NA BACIA DO RIO BARIGÜI.....	87
6.1.2	AGROTÓXICOS E TIPOS DE CULTURA QUE CONTÊM METAIS PESADOS NA BACIA DO RIO BARIGÜI	89
6.1.3	SISTEMA VIÁRIO _ ESTRADAS E VEÍCULOS.....	90
6.1.4	ATERROS SANITÁRIOS	91
6.1.5	CEMITÉRIOS PERTENCENTES À BACIA DO RIO BARIGÜI.....	92
6.1.6	TIPOS DE SOLOS	92
6.1.6.1	Fontes potenciais por trechos.....	93
6.2	DADOS COLETADOS	96
6.2.1	CONCENTRAÇÕES E CARGA DE METAIS PESADOS NA ÁGUA DO RIO BARIGÜI.....	96
6.2.2	OBSERVAÇÕES NO SEDIMENTO DE FUNDO	97
6.2.3	CARGAS DE METAIS NA ÁGUA DO RIO BARIGÜI	101
6.2.3.1	Vazão.....	101
6.2.3.2	Cargas observadas.....	102
6.2.4	PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A PERMANÊNCIA DE METAIS NA ÁGUA E NO SEDIMENTO DE FUNDO	103
6.2.4.1	pH	103
6.2.4.2	Oxigênio Dissolvido	104
6.2.4.3	Sólidos	105
6.2.4.4	Condutividade elétrica da água	106
6.2.4.5	Turbidez	107
6.2.4.6	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio(DQO) .	108
6.2.4.7	Granulometria do Sedimento de Fundo.....	109
6.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	110

6.4	AVALIAÇÃO TEMPORAL E ESPACIAL POR TRECHO ESTUDADO.....	116
7	CONCLUSÕES.....	121
8	RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES	123
	REFERÊNCIAS.....	124
	APÊNDICES	132

1 INTRODUÇÃO

A ação química dos metais pesados que tem atuação tóxica no meio ambiente, tem despertado grande interesse ambiental. Isso se deve, em parte, ao fato dos metais não possuírem caráter de biodegradação e serem bioacumuláveis e bioconcentráveis, o que determina que permaneçam em ciclos biogeoquímicos globais nos quais as águas naturais são seus principais meio de condução.

Vários trabalhos têm voltado seu interesse para a quantificação de poluição por metais pesados em sedimentos e água, reunindo dados sobre o impacto ambiental e suas complexas relações com as atividades econômicas.

Os metais pesados podem ocorrer naturalmente nas águas, porém em baixas concentrações, o aumento dessas concentrações é provocado, principalmente, por despejos de origem industrial, uso de fertilizantes e pesticidas, escoamento urbano, dentre outros. A poluição dos corpos hídricos geralmente ocorre em áreas urbanizadas, sendo que são encontrados níveis significativos de metais em águas de drenagem urbana (LEE e BANG, 1999, PRESTES *et al.*, 2006) e os metais comumente encontrados são: zinco, chumbo, cobre, cádmio, cromo e níquel. (PUSCH; GUIMARÃES; GRASSI, 2007).

Os metais pesados e suas toxicidade são de particular interesse no escoamento superficial, pois estas substâncias não podem ser transformadas quimicamente ou ser destruídos (DAVIS *et al.*, 2001). Muito se tem estudado em relação a vários níveis de concentração desses metais no escoamento urbano e geralmente são encontrados níveis para o zinco entre 20 a 5000 $\mu\text{g/L}$, sendo este valor maior que o observado para o cobre, que tem valor aproximado ao do chumbo, variando de 5 a 200 $\mu\text{g/L}$, e os valores para o cádmio é menor que 12 $\mu\text{g/L}$ (WU *et al.*, 1996, 1998; SANSALONE e BUCHBERGER, 1997; BARRETT *et al.*, 1998).

Segundo Davis *et al.* (2001) as fontes de metais em áreas urbanas são numerosas, e o mecanismo de liberação dos metais são complexos. Os fluxos de metais dependem das características do solo, dos materiais específicos e componentes empregados dentro da área de drenagem, efeitos hidrometeorológicos e outros.

Segundo Prestes *et.al.* (2006), a poluição difusa resultante do escoamento urbano foi identificada como uma das causas principais da deterioração da qualidade das águas superficiais. Sendo que as superfícies impermeáveis, tais como: estradas, pontes, edificações, e outras, impendem à percolação da água ao lençol freático, assim a água do escoamento superficial chega diretamente aos cursos de água (MOTA, 1999; TUCCI, 2003). Outra fonte de metais no escoamento urbano é tráfego do veículo (PRESTES *et al*, 2006). As concentrações de cobre, chumbo e cádmio correlacionam-se como a intensidade do tráfego de veículos em superfícies tais como estradas e ruas, e também o escoamento superficial originado dos telhados é uma fonte significativa do cobre e do cádmio (BOLLER, 2002).

Estudos recentes sobre a poluição por metal pesado que tem ação tóxica, em águas urbanas mostram que o transporte e o comportamento do metal estão relacionados com a partição do metal entre as fases dissolvidas e particuladas, sendo que os sólidos suspensos da água têm um papel importante nos processos do transporte (YUAN; HALL; OLDDHAN, 2001)

A bacia do rio Barigüi encontra-se em área urbana, onde este passa pela cidade de Curitiba e mais dois municípios da região metropolitana. Nessa área observa-se uma grande urbanização, e a presença de indústrias. Essa urbanização, juntamente com outros fatores, como o tipo do solo, áreas agrícolas, proximidade de estradas, dentre outros, influenciam as concentrações de metais pesados na água e no sedimento de fundo do rio Barigüi.

Neste trabalho optou-se pelo estudo da bacia do rio Barigüi e pelos metais pesados Cr, Cd, Ni, Pb, e Zn; pois nessa bacia existe indústrias que tratam esses metais, porém notou-se que mesmo com tratamento há presença significativa de metais na água e no sedimento do rio Bargüi, além de apresentar estudos anteriores com informações relativas as concentrações de metais pesados (Cr, Cd, Ni, Pb, Zn) no rio. Podendo-se destacar o trabalho realizado por Fill e Santos (2002), que mostra as concentrações de metais pesados proveniente de indústrias localizadas na Cidade Industrial de Curitiba (CIC).

Com estas informações, este trabalho buscou identificar e caracterizar as potenciais fontes pontuais e difusas, assim como fazer uma avaliação temporal e espacial das da poluição pelos metais chumbo, níquel, zinco, cádmio e cromo na bacia do rio Barigüi.

2 OBJETIVO

2.1 GERAL

Este trabalho teve como objetivo avaliar a variação temporal e espacial de poluição por metais pesados (Cd, Cr, Ni, Pb e Zn) na bacia do rio Barigüi e identificar as suas fontes potenciais.

2.2 ESPECÍFICOS

- Monitorar temporal e espacialmente as concentrações dos metais pesados chumbo, níquel, zinco, cádmio e cromo no rio Barigüi;
- Identificar e caracterizar as fontes potenciais, pontuais e difusas de metais pesados dentro da bacia do rio Barigüi;
- Avaliar temporal e espacialmente a poluição por metais, relacionando-a às fontes potenciais na bacia;
- Comparar resultados obtidos com critérios normativos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Há uma preocupação crescente com a presença de substâncias tóxicas no ambiente, em particular com metais pesados devido sua significância sanitária e ambiental. Foi feito uma pesquisa de trabalhos científicos desde as características das substâncias tóxicas e algumas particularidades dos metais pesados, abordadas no item 3.1, passando pelos efeitos ambientais e sanitários (item 3.2.3) até suas fontes e formas de transporte (item 3.3).

3.1 SUBSTÂNCIAS TÓXICAS

Há uma crescente liberação de substâncias tóxicas no ambiente e têm sido observados efeitos adversos à saúde pública e biota. Existem suspeitas que, em alguns casos, os benefícios trazidos pelo desenvolvimento dessas substâncias não justificam os danos que podem trazer ao próprio homem. Devido ao potencial perigo de exposição desses compostos à biota e aos seres humanos, é importante o controle de descargas contendo qualquer dessas substâncias no ecossistema.

O nível de uma substância tóxica no ambiente depende da quantidade que é adicionada e dos processos que influenciam sua transformação e transporte. Um exemplo de processo que ocorre nos corpos de água é a solubilização de alguns metais sujeitos a baixos valores de pH, até cerca de pH 8 todos os metais estudados são praticamente insolúveis (FERREIRA; RIBEIRO; OTTOSEN, 2003; VAN DER SLOOT; CNUBBEN; SCHARFF, 1999; MIZUTANI; SAKAI; TAKATSUKI, 2007). Sendo que o decréscimo de pH de 8 a 2 mostra por ordem crescente de solubilidades na água que o $Cd > Zn > Ni > Cr$ e Pb . (BRANCO *et al.* 2005).

Outro processo e transformação que ocorre pode ser devido à falta de oxigênio dissolvido que também pode liberar metais precipitados para a coluna de água, de forma que a ausência de oxigênio dissolvido pode contribuir com a fixação de metais na forma de sulfeto. Estes metais estão fortemente associados com sólidos suspensos, podendo ser adsorvidos nos sólidos. Os sólidos sedimentam e, conseqüentemente, os metais tendem a acumular no sedimento de fundo dos corpos de água naturais.

Com essas transformações observa-se que os processos ocorrem a taxas, as quais são específicas para cada substância química e para cada compartimento do ecossistema.

As substâncias tóxicas exibem propriedades muito diferentes dos poluentes convencionais. Na Tabela 1 são mostradas algumas dessas diferenças, nota-se que os poluentes convencionais para produzir impacto ao ambiente é preciso uma grande quantidade de contaminante, enquanto no caso de substâncias tóxicas, uma pequena porção produz um grande impacto. As substâncias potencialmente tóxicas podem ser agrupadas em várias categorias (THOMANN e MÜELLER, 1987):

- Metais pesados;
- Hidrocarbonetos;
- Agrotóxicos: pesticidas, herbicidas, inseticidas;
- Outros compostos orgânicos tóxicos;
- Substâncias radioativas

No estudo reportado por KEITH e TELLIARD (1979), apud MILLS *et al.* (1985), é apresentada uma frequência de detecção dos 129 poluentes prioritários até então listados pela Agência Ambiental Americana U.S. EPA em efluentes industriais. Foi analisado um total de 32 categorias de indústrias para orgânicos e 28 para metais. Um quadro resumo do resultado deste estudo é apresentado na Tabela 2 onde são listados os poluentes mais comumente encontrados nos efluentes industriais, com respectivo percentual de amostras e percentual de indústrias onde os poluentes foram detectados. O número de amostras analisadas foi de 2532 a 2988, com média de 2617.

TABELA 1 - COMPARAÇÃO ENTRE POLUENTES CONVENCIONAIS E TÓXICOS

CONVENCIONAL	TÓXICO
De uma á duas dúzias de poluentes pertence a esta categoria.	Milhares estão dentro desta categoria
Normalmente são requeridas grandes quantidades para produzir impacto.	Pequenas quantidades produzem impacto.
Concentrações muitas vezes podem ser expressas em ppm (mg/L).	Concentrações muitas vezes expressas em ppb (µg/L) ou unidades menores.
Normalmente transportado na forma dissolvida.	Pode estar adsorvido a sólidos suspensos e sedimento.
Normalmente, tempo de residência médio dentro dos corpos de água igual ou menor que o tempo de residência da água (lagos) ou tempo de percurso (rios).	Pode permanecer por anos no sedimento.
Muitos são biodegradáveis a substâncias inofensivas.	Muitos são transformados a formas que são também tóxicos, outros são resistentes à degradação e se bioacumulam.

FONTE: MILLS *et al.* (1985)

TABELA 2 - POLUENTES PRIORITÁRIOS MAIS COMUMENTE ENCONTRADOS EM EFLUENTES INDUSTRIAIS

	POLUENTE	PERCENTUAL DE AMOSTRAS ^A	PERCENTUAL DE INDÚSTRIAS ^B
Não metálicos	Diocil ftalato, DOP	41,9	91
	Clorofórmio	40,2	88
	Cloreto de metileno	34,2	78
	Cianeto total	33,4	59
	Tolueno	29,3	88
	Benzeno	29,1	78
	Fenol	29,1	78
	Di- <i>n</i> -butil ftalato	18,9	72
	Etil benzeno	16,7	75
	Naftaleno	10,6	56
	Fenantreno e antraceno	10,6	50
Metálicos	Cobre	55,5	100
	Zinco	54,6	100
	Cromo	53,7	100
	Chumbo	43,8	96
	Níquel	34,7	96

FONTE: MILLS *et al.* (1985)NOTA: ^A Representa o número de vezes que o composto foi encontrado nas amostras analisadas dividido pelo número total de amostras até 31/08/1978.^B Percentual de categorias e subcategorias de indústrias (32 para não metálicos e 28 para metálicos)

3.1.1 Abordagem Geral dos Processos Envolvendo Substâncias Tóxicas em Águas Superficiais

Na coluna de água e no sedimento, os principais processos físicos, químicos e biológicos envolvendo substâncias tóxicas são (THOMANN e MÜELLER, 1987):

- Sorção e desorção entre formas particuladas e dissolvidas na coluna de água e sedimento;
- Mecanismos de sedimentação e resuspensão de partículas entre coluna de água e sedimento;
- Trocas difusivas entre coluna de água e sedimento;
- Perdas da substância, devido biodegradação, volatilização, fotólise e outras reações químicas e bioquímicas;
- Ganhos por reações químicas e bioquímicas;
- Transporte da substância por advecção e/ou dispersão;
- Perda e deposição para camadas mais profundas do sedimento;
- Bioacumulação.

Na Figura 1 estão apresentados os principais processos, nela está mostrada a troca de contaminantes entre a coluna de água e o leito do sistema. A ressuspensão e deposição de sedimentos contaminados redistribuem contaminantes adsorvidos, assim como a difusão pode ser considerada como uma força conduzindo para interação da fase dissolvida entre sedimento e coluna de água.

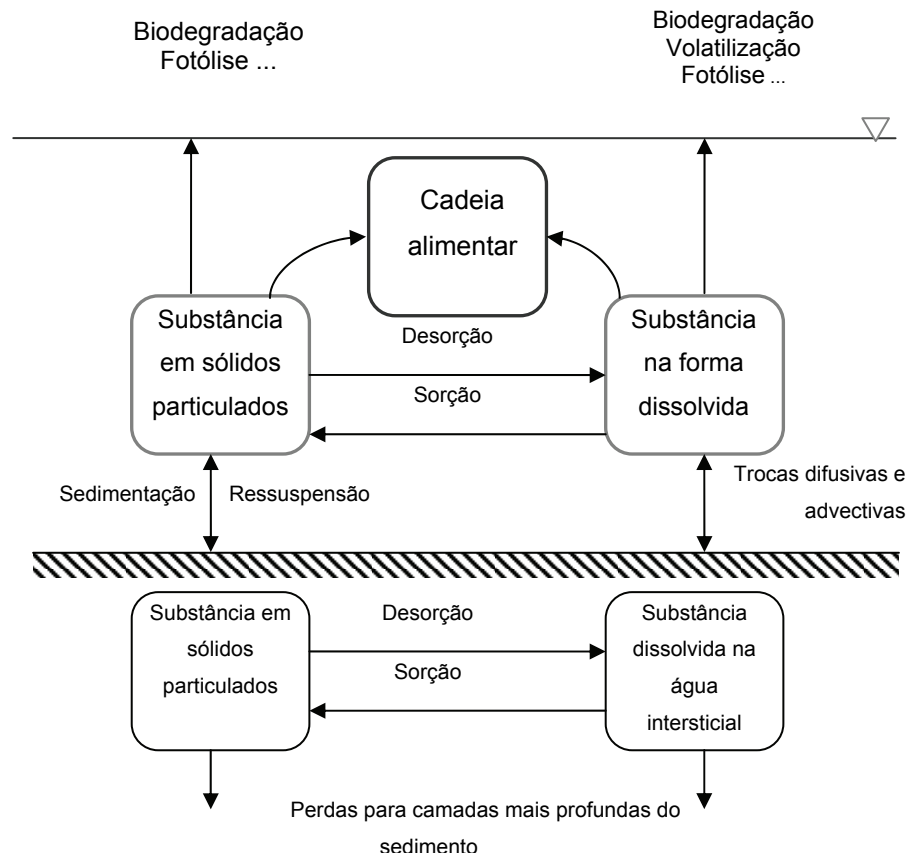


FIGURA 1 - ESQUEMA DOS PRINCIPAIS PROCESSOS ENVOLVENDO SUBSTÂNCIAS TÓXICAS

FONTE: Adaptado de THOMANN e MUELLER (1987)

A sorção de contaminantes refere-se, geralmente, a absorção e adsorção. Adsorção de um contaminante ao sólido ocorre na superfície ou interface, enquanto absorção envolve incorporação do contaminante no interior deste.

Quanto aos metais, estes apresentam algumas particularidades que diferem das substâncias tóxicas orgânicas descritas anteriormente (CHAPRA, 1997):

- Todos metais pesados ocorrem naturalmente, portanto, devem ser considerados os níveis existentes quando avaliar fontes antrópicas.
- Muitos metais são conservativos, não existindo perdas como biodegradação e fotólise. No entanto, embora muitos metais não possuam fase gasosa, alguns (por exemplo, mercúrio) podem sair do sistema por volatilização.
- A natureza da sorção de metais com matéria particulada difere da dos tóxicos orgânicos. Metais podem ser complexados por ligantes

orgânicos e assim podem ser adsorvidos por sólidos orgânicos (similar aos tóxicos orgânicos), mas vários outros processos são significativos: adsorção física a sólidos; sorção química ou dupla ligação; e troca iônica.

- Os metais podem se apresentar em diferentes formas químicas e estas formas podem apresentar diferentes processos de transporte e transformação, até mesmo de toxicidade.

Assim como as substâncias tóxicas orgânicas, também a transporte de metais está estreitamente ligada ao transporte de sólidos no ecossistema aquático.

Os agrotóxicos são um dos poluentes que contém metais pesados em sua composição. Uma vez na água, dependendo das características físico-químicas, o resíduo do agrotóxico pode tanto se ligar ao material particulado em suspensão, como se depositar no sedimento do fundo ou ser absorvido por organismos, podendo então ser depositados ou bioacumulados. Eles podem ser transportados através do sistema aquático por difusão nas correntes de água ou nos corpos dos organismos aquáticos. Alguns agrotóxicos e/ou metabólitos podem chegar à atmosfera por volatilização. Assim, fica evidenciado que há uma interação contínua dos agrotóxicos entre sedimento e água, influenciada pelo movimento da água, turbulência e temperatura (NIMMO, 1985). Desta interação, pode resultar inclusive maior tempo de exposição dos organismos aquáticos aos compostos tóxicos.

A Figura 2 mostra a movimentação dos agrotóxicos no ecossistemas até atingir os sistemas aquáticos, através do transporte aéreo, escoamento superficial e lixiviação.

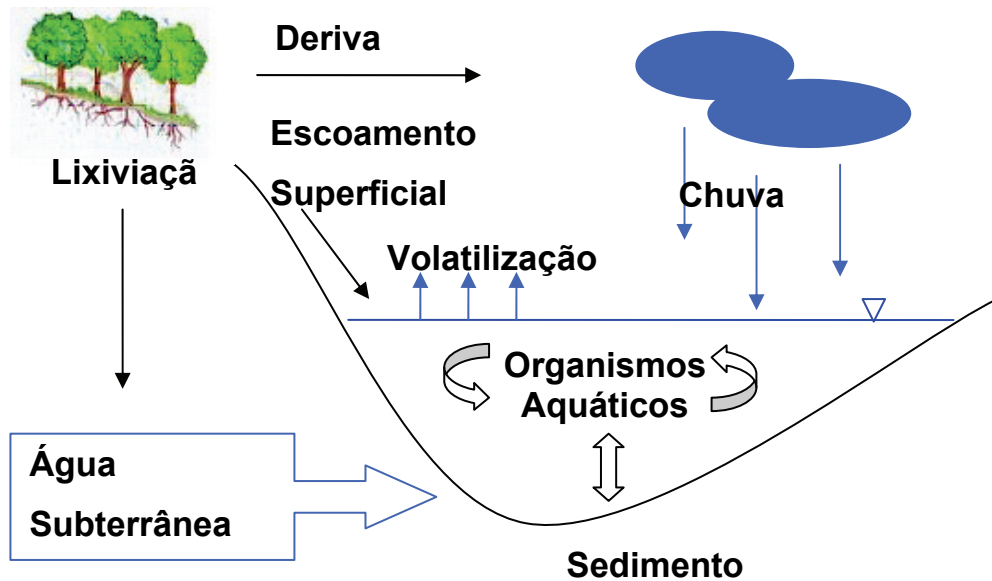


FIGURA 2 - MOVIMENTO DOS AGROTÓXICOS EM ECOSSISTEMAS AQUÁTICOS
 FONTE: Adaptado de NIMMO (1985).

3.2 METAIS PESADOS

Metais pesados como cádmio, chumbo, zinco, níquel, cobre e cromo (III) ou seus componentes são usados em processos químicos industriais, em revestimentos ou em mineração. Isso contribui com o acréscimo da concentração de metais na água. Por causa de sua toxicidade, a presença de alguns desses metais pode interferir em muitos usos benéficos da água (AZIZ; ADLAN; ARIFFIN, 2007). Os metais são classificados em elementos essenciais, micro - contaminantes ambientais (elementos não essenciais), e elementos essenciais e simultaneamente micro-contaminantes. No caso dos metais estudados em termo ecotoxicológico, o níquel e zinco são classificados como elementos essenciais, já o chumbo e o cádmio são elementos não essenciais, e o cromo é classificado como sendo elementos essenciais e simultaneamente micro-contaminante (SALGADO, 1996). O zinco está enquadrado em duas classes porque em pequenas concentrações é essencial para o metabolismo dos seres vivos, já em grandes concentrações se torna um poluente ao meio ambiente.

3.2.1 Metais Pesados Essenciais

Os metais pesados considerados essenciais são aqueles que sua presença colabora com a permanência da espécie, sendo considerados como micronutriente, dentre os metais pesados essenciais o cobre, o ferro, o Manganês, o Níquel e o Zinco são considerados metais pesados por possuírem densidade acima de 6 g.cm^{-3} e micronutrientes por serem vitais.

3.2.1.1 Níquel (Ni)

O níquel é um metal branco-prateado, dúctil, maleável, peso específico $8,5 \text{ g/cm}^3$, dureza escala de Mohs 3,5; tem seu ponto de fusão em aproximadamente 1.453° C , calor de fusão 68 cal/g , peso atômico 58,68, possuindo grande resistência mecânica à corrosão e à oxidação; o sistema de cristalização é isométrico; número atômico 28. Os minerais de níquel são: os sulfetos (millerita e pentlandita (FeNi_9S_8)), que se apresentam associados a outros sulfetos metálicos em rochas básicas, freqüentemente acompanhados de cobre e cobalto. O sulfeto é o principal mineral utilizado, contribuindo com mais de 90% do níquel extraído (SILVA, 2001).

Estima-se que na crosta terrestre o níquel não exceda os 0,01%, sendo o vigésimo quarto elemento mais abundante na Terra. Contudo, existem poucos depósitos naturais de níquel que justifiquem a sua exploração (BAIRD, 2005).

O níquel forma uma grande quantidade de compostos e complexos com número de oxidação variando de -1 a +4. Os compostos de níquel são estáveis, tendo particular interesse o carbonilo Ni(CO)_4 , líquido incolor muito volátil que se utiliza na niquelagem de diversos materiais. O estado de oxidação +2 é o normal, conhecendo-se um grande número de compostos em que o metal se encontra neste estado, nomeadamente o hidróxido Ni(OH)_2 , o óxido NiO , sais de todos os ácidos inorgânicos e de grande número de ácidos orgânicos.

3.2.1.2 Zinco (Zn)

O zinco é um elemento de traço essencial encontrado em alguns alimentos e na água potável, em forma de sais ou de complexos orgânicos. A dieta é normalmente a principal fonte do zinco. Embora os níveis do zinco na água de superfície e no escoamento superficial normalmente não excederem 0.01 e 0.05

mg/L, respectivamente, as concentrações na água da torneira podem ser muito mais elevadas em consequência da dissolução do zinco das tubulações (WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO, 2003).

A exigência diária de zinco para seres humanos em fase adulta é de 15-20mg/dia. Águas potáveis que contem níveis de zinco acima de 3 mg/L, são impróprias para consumo humano (WHO, 2003).

Enquanto mineral, o zinco encontra-se na crosta terrestre, associado a outros metais como o cobre e o chumbo. O zinco está disperso por todo o mundo, sendo muito comum encontrar massivos de zinco com bastante ferro misturado (SPIRO e STIGLIANI, 2003).

3.2.2 Metais Pesados não Essenciais

Os metais pesados não-essenciais, não vitais para sobrevivência de espécies animais e vegetais, não apresentam função alguma no metabolismo desses seres, e quando estão em concentração elevada podem provocar efeitos negativos ao organismo de seres vivos.

3.2.2.1 Cádmio (Cd)

O Cádmio é uma substância natural da crosta terrestre e é considerado um metal pesado por apresentar número atômico 48 e massa específica 8,642 g/ cm³. Geralmente se encontra combinado com outras substâncias, tais como oxigênio (óxido de cádmio), cloro, enxofre (sulfato de cádmio). É um elemento químico presente na água e nos alimentos, faz parte da vida moderna e atualmente vem sendo responsabilizado como agente teratogênico e cancerígeno (NABELTOS, 2002).

Todo tipo de solo, incluindo minerais de carbono, contém um pouco de cádmio. A maior parte do cádmio que se usa nos Estados Unidos é extraído durante a garimpagem de outros metais como zinco, chumbo e cobre.

3.2.2.2 Chumbo (Pb)

Segundo Schvartsman (1985) o chumbo é relativamente abundante na crosta terrestre, apresentando uma concentração média no solo de 10 a 20 mg/kg.

Sua concentração natural na atmosfera foi estimada em cerca de $0,0005 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de ar (SCHVARTSMAN, 1985). Em águas superficiais a concentração natural do metal é em torno de $0,02 \mu\text{g}/\text{L}$ (WHO, 2003). O solo pode ser contaminado de forma natural, geológica, ou através de atividades exercidas pelo homem (SCHIFER; BOGUSZ; MONTANO, 2005).

Possui baixo ponto de fusão, alta densidade e um processo de manuseio industrial bastante simples. Devido sua estabilidade química, tem resistência à ácidos e à corrosão. Grande parte do chumbo utilizado na indústria é originada do processo de reciclagem.

O chumbo é um elemento tóxico não essencial que se acumula no organismo. Na sua interação com a matéria viva, o chumbo apresenta tanto características comuns a outros metais pesados quanto algumas peculiaridades (SPIRO; STIGLIANI, 2003).

Sendo Moreira e Moreira (2004) o chumbo tem uma habilidade de mimetizar o cálcio na ativação da calmodulina, a qual envolve ligação com grupos carboxilas, enquanto que os grupos sulfidrilas estão relacionados com a ativação da proteína quinase C.

3.2.2.3 Cromo (Cr)

Poucas águas contém cromo oriundo de fontes naturais. Os três estados mais comuns são +2, +3, +6, sendo Cr III e Cr VI de grande interesse ambiental. Contudo a forma trivalente não está presente em água com pH superior a 5 devido a baixa solubilidade de seus óxidos hidratados. Sob condições oxidantes, o Cr III presente em águas naturais é lentamente convertido a Cr VI, que é a forma mais tóxica. Enquanto a forma trivalente é absorvida por materiais particulados, a forma hexavalente permanece em solução aquosa (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA, 1998).

As concentrações de cromo em água doce são geralmente muito baixas (menor do que $0,001 \text{ mg}/\text{L}$). Na água do mar seu teor é de cerca de $0,00005 \text{ mg}/\text{L}$.

3.2.3 Efeito

Os metais pesados podem danificar toda e qualquer atividade biológica. Por isso há, teoricamente, tantos tipos de respostas biológicas a esses metais quantos forem os tipos de atividade biológica. Por exemplo, todos os sistemas enzimáticos são potencialmente suscetíveis aos metais pesados. Por outro lado, nos organismos vivos, o acesso dos metais pesados pode ser limitado pelas estruturas anatômicas; além disso, os sítios ligantes inertes podem competir pelo íon metálico. Por essas razões, freqüentemente existem consideráveis diferenças de sensibilidade entre diferentes órgãos e tecidos, assim como na ação observada entre experimentos *in vivo* e *in vitro*, entre espécies e entre respostas típicas de envenenamento clínico.

3.2.3.1 Toxicidade dos metais pesados

Embora o vapor de alguns metais seja altamente tóxico, os quatro metais pesados, Hg, Pb, e Cd, nas suas formas de elementos livres condensados, não são particularmente tóxicos. Porém, os quatro elementos são perigosos nas suas formas catiônicas e também quando ligados a cadeias curtas de átomos de carbono. Do ponto de vista bioquímico, o mecanismo de sua ação tóxica deriva da forte afinidade dos cátions pelo enxofre. Assim, os grupos sulfidríla – SH, que ocorrem comumente nas enzimas que controlam a velocidade de reações metabólicas de importância crítica no corpo humano, ligam-se rapidamente aos cátions de metais pesados ingeridos ou a moléculas contendo tais metais. Pelo fato da ligação resultante metal-enxofre afetar a enzima como um todo, ela não pode atuar com normalidade, e, em consequência, a saúde humana vê-se afetada de maneira desfavorável, às vezes fatal. A reação dos cátions de metais pesados M^{2+} , onde M é o Hg, Pb, ou Cd, como as unidades sulfidríla das enzimas $R-S-H$ para produzir sistemas estáveis, tal como o $R-S-M-S-R$, é análoga à reação com o composto inorgânico simples H_2S , com o qual produzem a espécie insolúveis MS .

3.2.3.2 Importância sanitária

Altas concentrações de metais podem causar efeitos adversos à saúde do ser humano e a biota aquática, alguns exemplos são mostrados na TABELA 3.

Como mostrado na Tabela 3, o chumbo é um metal que afeta todos os órgãos e sistemas do organismo, os mecanismos de toxicidade envolvem processos bioquímicos fundamentais, que incluem a habilidade do chumbo de inibir ou imitar a ação do cálcio e de interagir com proteínas. Provocando dores de cabeça, fadiga persistente, fraqueza, falta de coordenação, cabeça ou mãos trêmulas, tonturas, dificuldade para se concentrar e dores de estômago.

A toxicidade do chumbo resulta, principalmente, de sua interferência no funcionamento das membranas celulares e enzimas, formando complexos estáveis com ligantes contendo enxofre, fósforo, nitrogênio ou oxigênio (grupamentos $-SH$, $-H_2PO_3$, $-NH_2$, $-OH$), que funcionam como doadores de elétrons. As interações bioquímicas do chumbo com grupamentos $-SH$ são consideradas de grande significado toxicológico, visto que, se tal interação ocorrer em uma enzima, sua atividade pode ser alterada e resultar em efeitos tóxicos. O chumbo também tem alta afinidade com as aminas e os aminoácidos simples.

A presença excessiva de cádmio produz graves lesões nos pulmões e pode propiciar a morte, irritação no estômago e pode provocar vômito e diarreia.

Já o níquel e os seus compostos não aparentam ser tóxicos. Devido à sua proximidade do ferro e do cobalto na tabela periódica.

Em mamíferos, o cromo apresenta um importante papel devido a sua interação com a insulina. Seus sais administrados oralmente são rapidamente eliminados pelo corpo humano, entretanto, altas doses de cromato podem causar corrosão do trato intestinal. O Cr III não é considerado fisiologicamente nocivo ao homem, mas tanto ele como o Cr VI é tóxico para as plantas, pois interferem na captura de elementos essenciais (MCNEELY, NEIMANIS e DWYER, 1979). Além dessas reações, ele provoca efeitos que são mostrados na TABELA 3.

O zinco é um elemento químico essencial para as pessoas: em pequenas concentrações intervém no metabolismo de proteínas e ácidos nucleicos, estimula a atividade de mais de 100 enzimas, colabora no bom funcionamento do sistema imunológico, é necessário para cicatrização dos ferimentos, intervém nas percepções do sabor e olfato e na síntese do ADN, porém em maior concentrações, pode vir a causar efeitos tóxicos.

Deficiência de zinco pode produzir retardamento no crescimento, perda de cabelo, diarreias e imaturidade sexual nos adolescentes, apatia, cansaço e

depressão, lesões oculares e de pele, inclusive acne, unhas quebradiças, amnésia, perda de apetite, perda de peso, aumento do tempo de cicatrização de ferimentos e anomalias no sentido do olfato (SHILS; OLSON; SHIKE, 1994). A TABELA 3 mostra o efeito do excesso do zinco á saúde humana.

TABELA 3 - EFEITOS DOS METAIS NA SAÚDE DO SER HUMANO

METAL	EFEITOS Á SAÚDE HUMANA
Chumbo	Dores de cabeça, Fadiga persistente, Fraqueza, Falta de coordenação, Cabeça ou mãos trêmulas, Tonturas, Dificuldade para se concentrar e dores de estômago.
Cádmio	Produz graves lesões nos pulmões e pode propiciar a morte, irritação no estomago e pode provocar vômito e diarreia.
Níquel	O níquel e os seus compostos não aparentam ser tóxicos. Devido à sua proximidade do ferro e do cobalto na tabela periódica
Cromo	Pode causar dermatites, úlceras cutâneas, inflamação nasal, câncer de pulmão e perfuração do septo nasal.
Zinco	Sensações como paladar adocicado e secura na garganta, tosse, fraqueza, dor generalizada, arrepios, febre, náusea, vômito.

FONTE: ADAPTADO DE PAIVA *et al.* (2000)

3.2.3.3 Bioacumulação de metais pesados

Substâncias que sofrem bioacumulação aumentam suas concentrações progressivamente ao longo de uma cadeia alimentar ecológica. Um exemplo de um metal ao qual ocorre essa bioacumulação é o mercúrio. Muitos organismos aquáticos podem bioconcentrar metais pesados. Por exemplo, ostras e mexilhões podem conter níveis de mercúrio e cádmio 100 mil vezes maiores que os das águas nas quais vivem.

A concentração da maioria dos metais pesados encontrados na água potável é normalmente pequena e não causa problemas diretos a saúde; contudo, podem ocorrer exceções. As quantidades de metais ingeridas através da dieta alimentar são normalmente muito mais importantes que as quantidades atribuíveis à água diretamente. Paradoxalmente, os peixes consumidos que contêm metais pesados originam-se normalmente de águas com baixas concentrações. Portanto, para determinação de metais pesados no ecossistema aquático, são analisados sua presença tanto nas águas, quanto nos materiais particulados, sedimentos como nos organismos aquáticos. Segundo Jesus *et al.* (2004) os sedimentos têm sido considerados como um compartimento de acumulação de espécies poluentes a partir da coluna de água, devido às altas capacidades de sorção e acumulação

associadas, onde as concentrações tornam-se várias ordens de grandeza maiores do que nas águas correspondentes, possibilitando o uso dos mesmos como um bom indicador de poluição ambiental, tanto recente como remota (p.ex. através da estratificação), possibilitando ainda o conhecimento das principais fontes de poluição dentro de um determinado sistema aquático. Contudo, diversos processos bióticos e abióticos podem remobilizar tais espécies, constituindo-se em fontes de poluição secundárias, afetando a qualidade da água e originando bioacumulação e trocas de transferência na cadeia trófica.

3.3 PRINCIPAIS FONTES DE METAIS PESADOS E TRANSPORTE ATÉ CORPOS DE ÁGUA SUPERFICIAL

Os metais ocorrem naturalmente em concentrações baixas, sendo esta aumentada por despejos de origem industrial, uso de fertilizantes e praguicidas e outras fontes que serão apresentadas a seguir. Estas fontes podem ser pontuais ou difusas, e podem ter origem urbana ou agrícola.

Segundo Davis *et al.* (2001), os metais nas águas de escoamentos urbanos são importantes devido a sua toxicidade, podendo exercer impacto a curto prazo, que é caracterizado pela concentração ou atividade no ambiente. Podendo provocar reações imediatas, como por exemplo, em atividades de mineração, provocando reações (alergias, infecções respiratórias, dentre outras) nos garimpeiros, assim como pode poluir o ambiente, o ar das regiões próximas a essa atividade é um bom exemplo desse impacto. Também pode exercer impacto a longo prazo, podendo ocorrer bioacumulação desses metais na biota aquática.

Embora se relacione os metais pesados como poluentes da água e como contaminante de alimentos, eles podem, em sua maioria, serem transportados de um lugar para o outro por via aérea, seja como gases ou como espécies adsorvidas ou absorvida em material particulado em suspensão. Cerca da metade dos metais pesados que entram nos grandes lagos são depositados a partir do ar. Evidências recentes da Suécia indicam que a deposição de chumbo em sedimentos de lagos europeus data da época dos antigos gregos, que foram os primeiros a produzir prata em grandes quantidades para fabricar moedas. Aparentemente, uma quantidade bastante substancial de chumbo presente na prata bruta escapou para o ar durante

a refinação do metal. Na Tabela 4 e nos itens seguintes são mostradas algumas fontes de metais pesados na água.

Para Paoliello e Chasin (2001), a contaminação ambiental pelo chumbo ocorre principalmente em função do seu emprego industrial, sendo este usado há longo tempo na fabricação de tintas (residenciais e de outros tipos). Esse metal é utilizado, por proporcionar uma secagem rápida das pinturas, além de conferir maior resistência ao desgaste e às intempéries (FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE - FUNASA, 2001).

O cádmio não se oxida facilmente, e tem muitos usos inclusive em baterias, pigmentos, revestimentos para metais e plásticos (BAIRD, 2005). Outras fontes de cádmio podem ser observadas na Tabela 4.

O cromo é muito utilizado em aplicações domésticas e industriais. Sais de cromo hexavalente são usados em decapagem de metais, galvanização, indústria do aço inoxidável, tintas, corantes, explosivos, cerâmica e papel. Sais de cromo trivalente são utilizados como fixantes para tingimento de tecidos, cerâmica, vidro e fotografia. (BAIRD, 2005).

Entre os compostos de níquel salientam-se o sulfato, normalmente usado nas soluções de niquelagem; o acetato, usado como catalisador e mordente para a indústria têxtil; o formiato, intermediário na produção de catalisadores; o isodecilortofosfato e o naftenato, aditivos de óleos de motores e de lubrificantes e muitos outros com aplicações diversas nos laboratórios e na indústria química (BAIRD, 2005).

Segundo Koogan e Houaiss (1998), a principal aplicação do zinco é na galvanização do aço ou do ferro com a finalidade de as proteger da corrosão. Já na metalurgia, é empregado em processos denominados eletrodeposição, sendo que alguns dos seus óxidos e cromatos são usados como corantes.

TABELA 4 - PRINCIPAIS FONTES DE METAIS

METAL	FONTE
Chumbo	Aditivos em combustíveis; tintas; chumbo utilizado em canos e soldas da rede de encanamento; alimentos que crescem em solo contaminado.
Cádmio	Revestimento de materiais; pigmento de tintas; indústria plástica; fundição e refinação de metais como zinco, chumbo e cobre; baterias; processos de galvanoplastia; solda; acumuladores; estabilizadores de PVC e reatores nucleares.
Cromo	Fabricação de aços inoxidáveis e outras ligas metálicas; galvanoplastias e Curtição de couros.
Níquel	Aços inoxidáveis para a indústria de construção metalomecânica, aços especiais para a indústria aeronáutica, cupro-níquel para a cunhagem de moedas cromo-níquel para cutelaria, ferro-níquel para magnetes, cobre-níquel-zinco (prata alemã) para objectos decorativos e de uso doméstico, etc.
Zinco	Metalurgia (fundição e refinação), indústrias recicladoras de chumbo, galvanização do aço ou ferro.

FONTE: Adaptado de PAIVA *et al.* (2000)

Os metais pesados em águas que apresentam poucas interferências antrópicas se apresentam com baixas concentrações. À medida que produtos e materiais contendo esses metais são utilizados, assim como as atividades de produção, os mesmos podem ser liberados para o ambiente, seja por corrosão, desgaste, emissões atmosféricas. Há diferentes formas dos metais chegarem aos corpos de água superficial, seja por lançamento direto ou escoamento superficial, também sendo significativa a entrada por deposição atmosférica e erosão.

A Figura 3 mostra as principais fontes de metais pesados encontrados em literatura e como essas emissões chegam aos corpos de água superficial. Nos itens posteriores são descritas cada fonte e o Processo de Transporte.

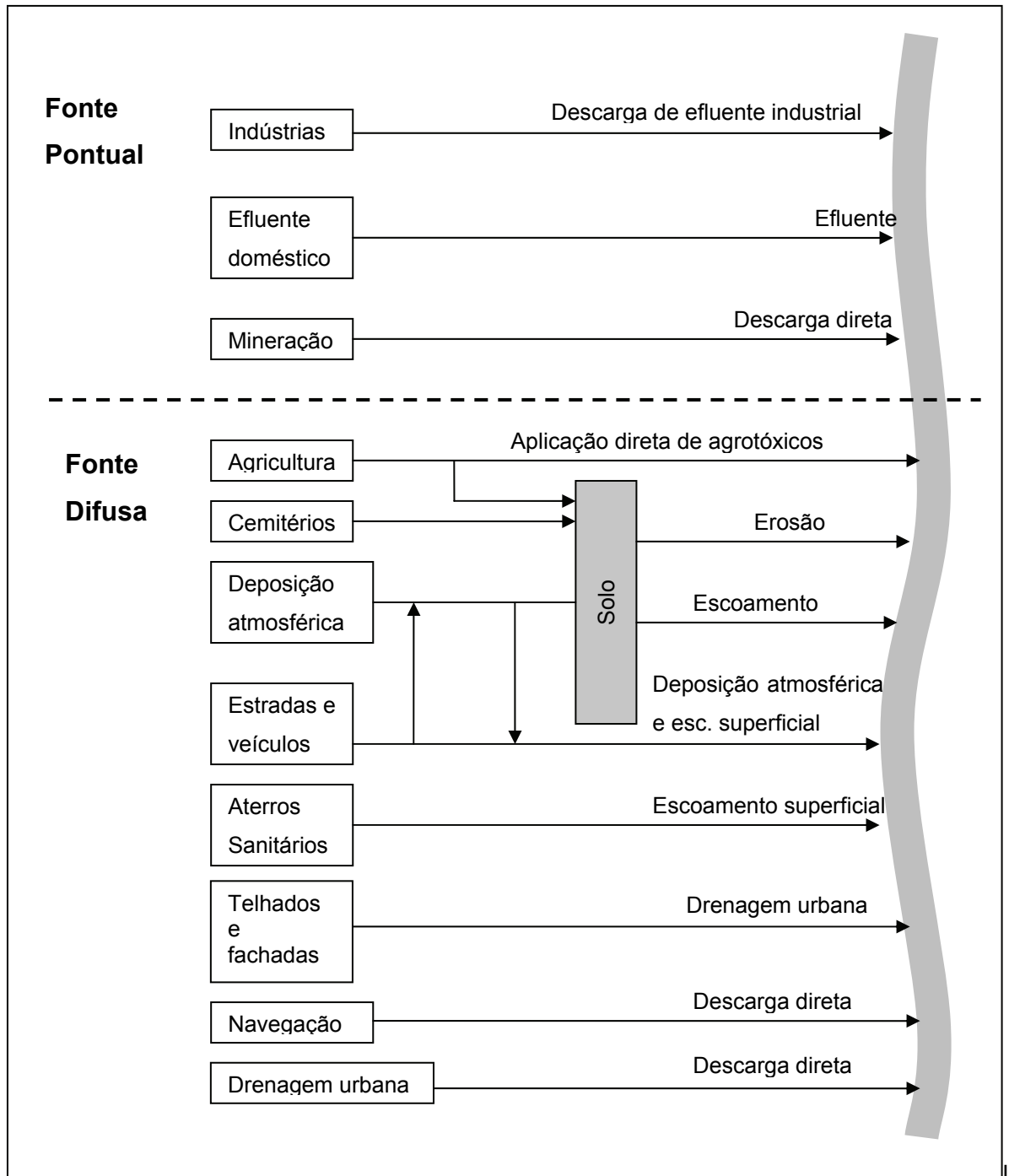


FIGURA 3 - PRINCIPAIS FONTES DE METAIS PESADOS E SEUS CAMINHOS.
 FONTE: Adaptado de FUCHS *et al.* (2002)

3.3.1 Entrada de Metais Pesados por Fontes Pontuais

As fontes pontuais restringem-se a um ponto de lançamento. São facilmente identificadas e monitoradas, podendo surgir a partir da descarga de sub-produtos gerados em estações de tratamento de água ou esgoto, ou lançamento pontual de algumas substâncias (LIMA, 2001).

3.3.1.1 *Indústrias*

A partir da revolução industrial, houve uma aceleração do desenvolvimento industrial, após meados do século XIX. Assim a poluição ambiental causada pelo homem aumentou consideravelmente e de modo descontrolado, de forma que as relações entre o homem e o seu meio ambiente se modificaram.

A poluição industrial ocorre na água doce, nos oceanos, na atmosfera e no solo, colocando o ecossistema natural em contato com substâncias e materiais não naturais, e podendo causar algum tipo de dano ecológico.

As indústrias geram resíduos sólidos, líquidos ou gasosos, neles podem estar contido os metais pesados, que pode afetar diretamente o homem, uma vez que ele fica sujeito a ingerir água e alimentos contaminados e respirar o ar poluído. Além da possibilidade de bioacumular no ambiente aquático.

As indústrias em seus processos industriais, com emissão atmosférica e seus efluentes podem ser fontes de metais pesados para o meio ambiente. Alguns tipos de indústrias são maiores geradoras dessas substâncias, devido ao tipo de atividade industrial. Além do tipo de processos industriais deve-se levar em consideração os tipos de tratamento de efluentes das indústrias. A Tabela 5 refere-se a metais controlados dentro de efluentes de algumas indústrias.

TABELA 5 - TIPOS DE INDÚSTRIAS GERADORAS DE METAIS PESADOS.

TIPO DE INDÚSTRIAS	METAIS CONTROLADOS NO EFLUENTE
Base Metal e Mineração de Ferro	Arsênio, cádmio, cromo, cobre, ferro, chumbo, mercúrio, níquel, zinco
Mineração do carvão e produção	Ferro
Refinamento de cobre	Arsênio, cádmio, cromo, ferro, chumbo, mercúrio, zinco
Produção de Tinta	Cromo, cobre e zinco
Produção de Eletrônicos	Arsênio, cromo, cádmio, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, estanho
Galvanização	Arsênio, cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, prata, zinco
Fundição	Cobre e zinco
Produção de vidro	Chumbo e arsênio
Produção de Ferro e aço	Cromo, cádmio, chumbo, mercúrio, zinco
Fundição de Chumbo e zinco	Arsênio, cádmio, cobre, ferro, chumbo, mercúrio, zinco
Mistura de fertilizantes de plantas	Cádmio
Refinamento e fundição de Níquel	Níquel e ferro
Formulação de Pesticidas	Arsênio, cromo, cobre, mercúrio
Produção de Pesticidas	Arsênio, cromo, cobre, mercúrio
Produção Petroquímica	Cádmio, cromo, cobre
Refinamento de petróleo	Cromo e chumbo
Produção farmacêutica	Arsênio, cádmio, cromo, mercúrio
Fertilizantes de fosfatos	Cádmio
Impressão	Cádmio, cromo, cobre, prata e zinco
Revestimento de couro	Cromo
Têxtil	Cromo, cobalto, cobre, níquel, zinco
termoelétricas	Cromo, cobre, ferro, zinco

FONTE: Adaptada de WHO e UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (1999)

3.3.1.2 Locais contaminados por atividade de mineração

As atividades de mineração caminham junto com os impactos aos homens e a natureza. Isso ocorre no momento da garimpagem, assim como em longos períodos após a mineração (FUCHS *et al.*, 2002).

As águas superficiais podem ser consideradas poluídas pela drenagem proveniente da atividade de mineração, assim como pode ocorrer um acúmulo de metais pesados no sedimento de fundo do rio.

Para o cálculo da carga de metais provenientes da mineração, Fuchs *et al.* (2002) considera o levantamento das áreas de mineração e disponibilidade de dados de cada região.

3.3.1.3 Efluente doméstico

O efluente doméstico pode conter metais já presentes na água potável e nos produtos usados nas atividades domésticas ou pelos moradores (zinco em cosméticos), bem como nos alimentos ingeridos que posteriormente serão eliminados através das fezes e urinas.

No caso das emissões oriundas da água potável, segundo UBA (2005), análises em amostras retiradas de água bruta e nas edificações apontaram que a água bruta contém pouca quantidade de metais, que geralmente depende somente das características do local. Através do tratamento e distribuição da água potável (rede de distribuição, instalações prediais: canos, conexões, registros), devido uso de materiais contendo metais, nota-se aumento na concentração dos mesmos na água potável.

UBA (2005) também relata que na Alemanha as instalações de prédios utilizam muito o cobre, se o pH se encontrar entre 7,0 e 7,4, e se TOC (Carbono Orgânico Total) for menor que 1,5 mg/L. Já as instalações de prédios com componentes contendo chumbo não são usados desde 1962, embora ainda exista esse tipo de instalação em prédios antigos.

O zinco empregado nas instalações de prédios apresenta algumas limitações com relação a capacidade básica e ácida e também ao uso em canalizações de água quente, devido à temperatura ser um fator importante na corrosão deste metal.

Atualmente, os materiais de poli (cloreto de vinila) - PVC têm sido bastante utilizados, servindo para diminuição da carga de zinco a água potável, porém na composição desse material tem-se o ftalato de di(2-ethylhexyl), mais comumente chamado de ftalato de dioctila - DPO (WHO, 2003), usado como um plastificante; antioxidantes tais como fenóis e aminas aromáticas; compostos de cádmio, chumbo, compostos a base de estanho e zinco usados como estabilizantes térmicos (WHO, 2003; CANEVAROLO, 2006). A WHO, baseado no risco de câncer, recomendou valores de 5µg/L de VCM (Cloreto de Vinila) para água potável para beber.

A taxa de corrosão de metais depende de vários fatores, entre eles das características físicas e químicas da água. Os fatores principais são o pH e capacidade ácido/base. Outros fatores como a dureza, quantidade de substâncias

orgânicas, temperatura e idade da canalização, também são levados em consideração (UBA, 2005).

Klasmeier, Hüffmeyer e Matthies (2006) consideram na sua estimativa de zinco no efluente doméstico uma taxa anual de 0,7 g/hab devido a cosméticos e excreção devido ingestão de alimentos contendo o metal de 3,3 a 4,4 g/hab, taxas oriundas de SPEED, 1993. Em termos de contribuição pela água potável, adotaram a taxa anual de 7-14 kg/hab.

3.3.1.4 Telhados e fachadas

Para Boller e Steiner (2002) e Boller (2003), em telhados há presença de metais que podem ser liberados para o meio ambiente, pelo processo de lixiviação ocorrido nas telhas, ou pela lavagem de material neles depositados que são provenientes da deposição atmosférica.

Os metais pesados podem estar presentes em fachadas, telhados e canaletas. Sendo que o mais utilizados na elaboração desses materiais são o cobre e o zinco (UBA, 2005). Na Alemanha zinco é utilizado em canaletas de chuva, biqueira, chaminés e telhado. Já o uso de chumbo está mais voltado para pequenas áreas, como chaminés e fachadas. Atualmente pouco se usa o chumbo em telhados, chegando a apenas 5% do uso, porém onde se encontra o maior uso desse material são em construções antigas e históricas, como por exemplo, em igrejas antigas.

Em um estudo feito por Pusch, Guimarães e Grassi (2007) constataram que telhados devem contribuir com cerca de 20 % da carga de chumbo, possivelmente causada pelas telhas cerâmicas empregadas na região de Curitiba, estimadas em cerca de 20 % das construções.

A taxa de corrosão desses metais depende de vários fatores, como o clima (temperatura, umidade do ar) e emissões atmosféricas (dióxido de enxofre, óxido de nitrogênio, ozônio). As emissões atmosféricas são diferentes para áreas urbanas e rurais, assim como pH da água das chuvas e a umidade do ar. Em áreas próximas ao litoral, há uma grande concentração de cloreto, isso faz com que haja uma elevação na corrosão do material. Faller (2001) apud UBA (2005), encontrou uma boa correlação entre taxa de perda de cobre com a concentração de dióxido de enxofre e de ozônio da atmosfera, assim como com a duração do período de chuva.

Com a seguinte taxa de perda para o cobre: 1,78 g/(m².a), várias outras taxas podem ser encontradas na Tabela 6 em outros estudos.

UBA (2005) considerou a carga de metal proveniente de telhados e canaletas o produto entre a taxa de perda do metal para a água pluvial e a área de metal exposta.

TABELA 6 – TAXAS DE PERDA DE METAIS DE TELHADOS PARA O MEIO AMBIENTE.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	TAXA DE PERDA [g/(m ² .a)]	
	Cobre	Chumbo
Odnevall Wallinder <i>et al.</i> (2001)	1,1-1,7	
Priggemeyer (1998)	1,1-1,3	2,37
Faller/ Richner (2000)	1,19	
Leuenberger – Minger <i>et al.</i> (2002)	1,34	
Faller (2001)	1,78	6,78
Schulze-Rettmer		5,6- 8
TNO (Netherlands Organisation for Applied Scientific Research)		0,83

FONTE: UBA, 2005

Outro trabalho relacionado às cargas de metais oriundas de telhados foi desenvolvido por Pusch, Guimarães e Grassi (2007), onde se obteve a carga de metais proveniente de telhados em 3.324,300 L/ha.ano. Sendo que para o cádmio foi encontrada uma carga de 1,55x10⁻⁴ kg/ha.ano, para o cobre 8,05x10⁻³ kg/ha.ano, uma carga de 0,0405 kg/ha.ano para o chumbo e para o zinco uma carga de 0,936 kg/ha.ano.

3.3.2 Aporte de Metais Pesados por Fontes Difusas

As fontes difusas são caracterizadas por lançamentos não concentrados, apresentando vários pontos de descarga. Como exemplo das origens dessas fontes, pode-se citar o escoamento de áreas urbanas ou agrícolas durante os períodos de chuvas (BUNCE, 1994). Novotny (1991) afirma que geralmente o lançamento de carga poluidora está relacionado à precipitação.

3.3.2.1 Deposição Atmosférica

Alguns compostos que contenham metais pesados podem ser liberados para a atmosfera, como por exemplo, os metais pesados proveniente da queima de

combustíveis, eles podem atingir os solos através da precipitação, assim como os corpos de água.

A atmosfera contribui com o transporte de vários contaminantes, sendo transportando até as águas do escoamento urbano, através da precipitação, e assim à drenagem de águas pluviais mais próximas, pelo escoamento superficial. A deposição atmosférica é um importante poluente que entra nas águas superficiais de maneira difusa (PORTO, 1995).

Os dados disponíveis para o cálculo da deposição atmosférica nas áreas de águas superficiais são geralmente desiguais. Na Alemanha, para obtenção de uma melhor definição do cálculo da deposição atmosférica para cada ano, foram consideradas as várias origens dos dados, de lugares diferentes (FUCHS, 2002).

A Tabela 7 mostra as taxas de deposição de metais pesados coletadas em literatura, sendo as taxas médias calculadas com base na literatura para 1985, para alguns lugares na Alemanha, sendo pesquisadas por alguns autores.

TABELA 7 - TAXA DE DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA EM 1985 (g/ha.a)

LOCAL	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Mean (OFS) 1985	10,3	3,4	6,0	68	1,2	12,3	131	385
North Rhine - Westph 1984-86 ¹	10,3	3,1	7,1			9,3	111	
Lower Saxony 1986 ²		2,3		84			156	
Hesse 1984-86 ³		4,6		75			181	443
Harz 1987-89 ⁴	10,2	2,6	6,6	37		7,7	168	193
Black forest 1985 ⁵		4,3		23			128	
Northern Germany 1983-85 ⁶		2,0	3,2	24		7,1	115	199
Schleswig -Holstein 1986-87 ⁷		2,1		62			47	335
Rhineland -Palatinate 1984-86 ⁸		3,9		80			87	602
Vários Lugares 1982-86 ⁹		6,0	7,0	160		25,0	190	540

FONTE: FUCHS (2002)

NOTA: 1) Schulte *et al.* (1996). Schulte/Gehrmann (1996); 2) Dämmgen (1996); 3) HLfU (1991); 4) Siewers/Roostai (1990); 5) Zöttl (1985); 6) Schultz (1987); 7) Peters (1990); 8) Block (1989); 9) rechtel (1989); 10) TNO(1991).

A agência federal ambiental da Alemanha (UBA, 2001) observou a deposição de metais pesados em duas estações (Lower Saxony Waldhof e Rhineland-Rhineland-Palatinate Deuselbach), para os anos de 1995 e 2000, que é mostrada na Tabela 8.

TABELA 8 - DEPOSIÇÃO MÉDIA DE METAIS PESADOS NA ALEMANHA, CALCULADA COM BASE NOS VALORES DA AGÊNCIA FEDERAL DO AMBIENTE, DADO EM g/(ha.a).

ANO	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
1995	1,30	1,25 ²	2,44	23,4	0,1 ^{1,2}	7,5	26,2 ²	253
2000	0,81	0,83 ²	2,33	12,0	0,08 ^{1,2}	10,4	16,3 ²	230

FONTE: FUCHS (2002)

NOTA: 1) Somente por deposição de chuva (UBA); 2) Os valores suportes não foram usados como fatores da emissão para o cálculo

3.3.2.2 Áreas agrícolas

As atividades agrícolas utilizam-se agrotóxicos para controle de pragas e fertilizantes para a nutrição das plantas, os quais podem conter em sua composição metais pesados. Como exemplo dessa utilização pode-se destacar a utilização do cobre como fungicida. Embora o cobre seja um importante micronutriente para plantas, ou seja, com sua ausência podendo prejudicar o desenvolvimento das mesmas, por outro lado, uma concentração muito alta pode ser tóxico, e portanto, tem sido usado como fungicida por mais de 100 anos na Alemanha (UBA., 2005). Estes autores apontam o hidróxido de cobre e o oxidocloreto de cobre como os mais usados atualmente. As culturas que mais utilizam este fungicida são uva e lúpulo, a uma taxa de aplicação de 3 kg Cu/ha, mas também é utilizado em maçã (mesma taxa de 3 kg Cu/ha) e batata a 2 kg Cu/ha.

Os agrotóxicos utilizados podem ser aplicados de forma aérea ou terrestre, que podem possuir uma alta tensão de vapor, volatilizam facilmente. No momento da aplicação há uma evaporação da fase aquosa das gotículas que diminuem de volume, onde ficam flutuando na atmosfera por um longo período de tempo, podendo ser transportadas por correntes de ar a locais distantes, (WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO, 1986).

A contaminação por agrotóxico na água também ocorre devido a lançamentos diretos nos rios ou em lagoas de resíduos industriais (já indicado no item 3.1.1), por aplicação direta de larvicidas, por deslocamento deste tóxico devido o arraste da chuva, uso de praguicida como instrumento de pesca, etc.

Nos solos, as concentrações de agrotóxicos são importantes devido à transferência deste para os alimentos, assim como no caso de rebanhos bovinos os resíduos passam do solo para forragem e desta são absorvidos pelos organismos

dos bovinos, concentrando-se na gordura e no leite (ALMEIDA, 1982). E também pelo fato destes poderem chegar aos corpos de água por meio do escoamento superficial, além da lixiviação.

Os compostos de maior persistência, como os organoclorados, no local da aplicação ou por movimentos através do ambiente, especialmente através dos cursos de água, são eventualmente depositados nos lagos e oceanos. Tanto nos solos quanto nas águas, seus resíduos se acumulam progressivamente nas cadeias alimentares.

A solubilidade e persistência dos agrotóxicos em lipídios são os responsáveis pelo acúmulo em gordura animal e também pela transferência desses contaminantes de um nível trófico a outro nas cadeias alimentares.

Geralmente o número de espécies existentes em um determinado habitat é reduzido em lugares onde a aplicação destes agrotóxicos é alta ou onde se acumulam seus resíduos.

Segundo Monteiro, Sígolo e Mancuso (2007) a presença de atividades agrícolas altera as condições geoquímicas naturais de áreas próximas a corpos de água como, por exemplo, a concentração de metais pesados como o cobre, o zinco, o chumbo, o mercúrio, entre outros, fator extremamente preocupante, uma vez que pode limitar o uso de sua água para o consumo humano.

Em relação à contaminação de metais pesados oriundos da atividade agrícola, há um vasto acervo bibliográfico, dentre eles o trabalho de Filizola *et al.* (2002), que avaliou a contaminação por resíduos de pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra (SP). Assim como o trabalho de Alexandre (1995) que realizou um estudo detalhado sobre o comportamento geoquímico do arsênio, cobre, chumbo e zinco nas águas subterrâneas e nos solos de áreas urbana e rural no município de Louveira (SP). E o trabalho de Campos (2001) que analisou a presença e o comportamento de metais pesados provenientes de atividades agrícolas em solo, e descreve o seu comportamento.

3.3.2.3 Estradas e veículos

Os veículos e as estradas são fontes de metais pesados aos cursos de água. Nos veículos, os pneus, freios e os combustíveis podem liberar metais pesados para atmosfera, ocorrendo a deposição atmosférica no solo ou na água.

As estradas também são fontes potenciais de metais, cujo a ocorrência se dá pela deposição de partículas provenientes do atrito dos carros com as estradas, podendo atingir o solo e cursos de água.

- Emissão devido a desgaste de pneus

Furukuraki, Yanaka e Urushiyama (1986) mostram que resíduo de pneu contém metais pesados tais como Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb, e a poluição da poeira desses pneus contribui com alguns desses elementos, de forma que esses elementos sejam carregados junto com a poeira proveniente das estradas. Com isso, as análises das concentrações em pneus mostram que as poeiras dos pneus também contribuem com a poluição dos solos. A Tabela 9 mostra a quantidade de metais na composição do pneu, segundo UBA (2005).

TABELA 9 - QUANTIDADE DE METAIS CONTIDAS NOS PNEUS

LITERATURA	COBRE (mg/kg)		CHUMBO (mg/kg)		ZINCO (mg/kg)	
	Carro passeio	Caminhão	Carro passeio	Caminhão	Carro passeio	Caminhão
BLIC (2001)					7300-7600	14600-15200
Continental (1999)						
Rauterberg-Wulff (1998)					11	15000-28000
Baumann/Ismeier (1998)					9600	17700
Stechmann (1993)	10,8		25		13200	
Mittlerer Metallgehalt u. Schwankungsbreite	0,0	0,0	17,14	29,56	10313	17800
Pusch, Guimarães e Grassi (2007)	4,45		1,92		893	

FONTE : Adaptado de UBA (2005)

Alguns fatores influenciam na liberação de metais de pneus para o meio ambiente. UBA (2005) destaca as características do material utilizado na composição do pneu (borracha, consolidação, estabilidade/constância e envelhecimento) ser um desses fatores. O tipo de material utilizado na mistura das borrachas dos pneus influencia o desgaste destes, sendo que misturas mais duras implicam em menor desgaste.

O atrito entre as superfícies de estradas e os pneus, produz um desgaste nos pneus. Esse desgaste é chamado de poeira de pneu (ROGGE *et al.*, 1993).

A massa da emissão anual da poeira proveniente de pneu foi estimada em $5,3 \times 10^7$ kg em 1993 pela UK (ENVIRONMENT AGENCY, 1998) e $2,1 \times 10^8$ kg em 2001 por Adachi e Tainosho (2004) no Japão. Já o resíduo originado pelo atrito do pneu com a estrada foi estimado entre 55 a 657 kg/Km/ano em várias estradas Alemãs (MUSCHACK, 1990).

A grande concentração de poeiras originadas de pneus é uma importante fonte de poluição urbana (ENVIRONMENT AGENCY, 1998). Segundo Adachi e Tainosho (2004), a poeira do pneu proveniente do desgaste da borracha é uma fonte de zinco e também de Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd e Pb, porém em menor concentração. Sendo o zinco proveniente da poeira de pneu é um poluente significativo do solo (SMOLDERS e DEGRYSE, 2002; SADIQ *et al.*, 1989), do ar (ROGGE *et al.*, 1993), podendo atingir os corpos de água através da poeira das estradas (FERGUSON e KIM, 1991) e do escoamento urbano (DAVIS *et al.*, 2001).

- Emissões devido a desgaste de freios

Os freios são compostos por metais, lubrificantes, borracha, enchimento cerâmico, resinas fenólicas, entre outros, sendo que desses composto cerca de 48 % do freio é constituído de metais (ÖSTERLE; URBAN, 2004). Os principais componentes da maioria dos freios são ferro e cobre, juntos apresentam 40-50% da massa total do sistema de freio. As ligas de cobre são úteis para resistência mecânica e transporte térmico entre camada de fricção e o disco. Atualmente em relação ao conteúdo de chumbo em freios de veículos, grande parte deles possuem freios sem chumbo.

Por estar sob uma extrema carga térmica e mecânica, os freios tem uma vida útil muito variada, dependendo de vários fatores, como do trânsito, da forma individual de dirigir, do tipo e marca do freio, do estado dos freios e do procedimento da abrasão do freio. Em média, a vida útil de freios está em torno de 80.000Km para veículos particulares e 30.000Km para táxis (ÖKO-TEST, 2002, citado por UBA, 2005).

Diferente do desgaste de pneus e estradas, que acontece quando os veículos estão em movimento, o desgaste de freio acontece principalmente em cruzamentos (RAUTERBERG-WULFF, 1998, apud UBA, 2005).

Rauterberg-Wulff (1998), conforme relata UBA (2005), analisou 21 tipos de freios de marcas diferentes. Os resultados médios obtidos mostraram que os freios apresentam 11,7% de cobre (0,02-25,0%) e 1,5% de zinco (0,04-6,9%). Stechmann (1993) também encontrou a mesma ordem de grandeza analisando 21 tipos de freios.

Em um estudo feito por Pusch, Guimarães e Grassi (2007) observou-se concentrações dos metais provenientes do desgaste de freios iguais a 0,407; 1733; 6,23 e 5350 µg/L para Cd, Cu, Pb e Zn, respectivamente. Sendo a tendência de: Zn>Cu>Pb>Cd.

- Desgaste de estradas

As partículas de metais pesados são emitidas para superfícies de estradas, através o desgaste de pneus, pintura das estradas, partículas da exaustão do diesel, material para construção de estradas ou material da catálise de carros (ADACHI e TAINOSHO, 2004).

Para Muschack (1990), o desgaste anual de estradas fica em torno de 0,8 a 1 mm, dependendo do tipo de estrada. A maioria das partículas proveniente de estradas é depositada na sua superfície, sendo parte deslocada para as margens, o qual podem ser transportadas aos cursos de água pelo escoamento superficial. A Tabela 10 mostra o fator de emissão e_F em mg/Km para quantificação do desgaste de estradas e o cálculo da emissão, citado por UBA (2005).

TABELA 10 - FATOR DE EMISSÃO e_F EM mg/Km PARA QUANTIFICAÇÃO DO DESGASTE DE ESTRADAS E O CÁLCULO DA EMISSÃO.

	ABRASÃO	COBRE	CHUMBO	ZINCO
Stechmann (1993), Metallgehalt [mg/kg]		2,45	4,1	86
Stechmann (1993), e_F [mg/Km]	2800	0,007	0,011	0,240
Boller (2000), e_F [mg/Km]	2700- 50000			0,035

FONTE: UBA (2005)

Segundo Boller (2003), até os dias atuais não existe nenhum balanço completo de substâncias em relação a estradas. A Figura 4 mostra os processos de transporte de metais pesados através das estradas. No trabalho de Polmit (2002) se

pesquisou sobre a emissão de metal pesado em 14 estradas na Europa, constatou-se que grande parte da emissão é dada pela atmosfera.

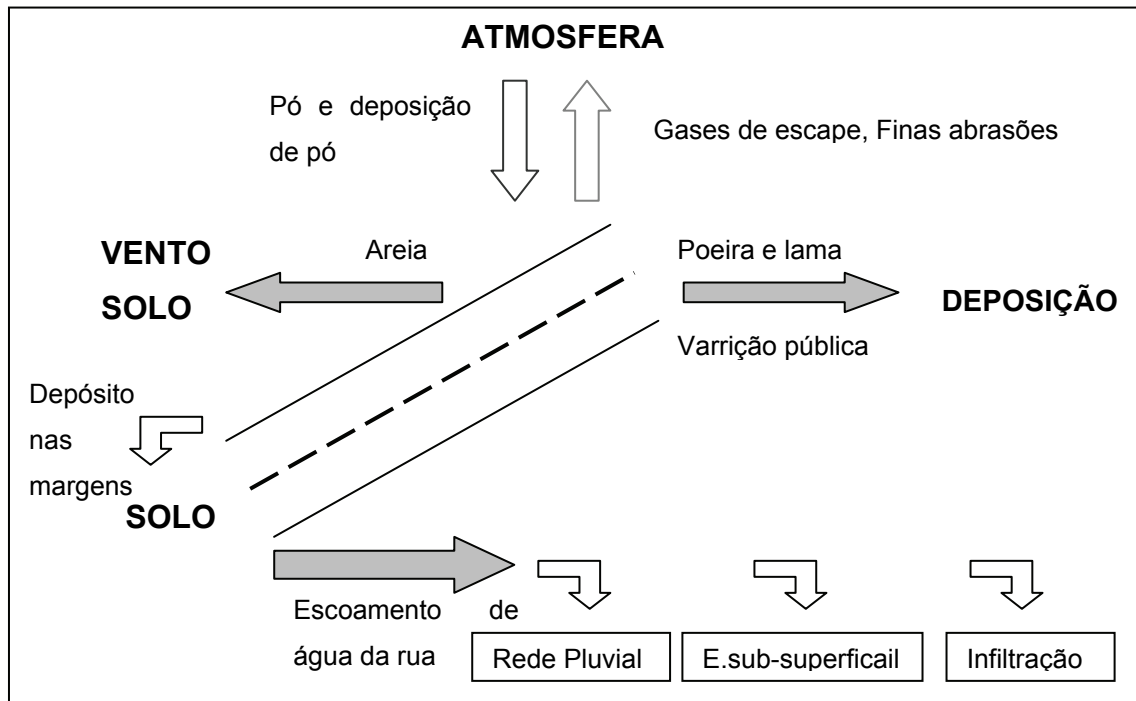


FIGURA 4 - EMISSÕES E TRANSPORTES DE METAIS PESADOS EM ESTRADAS
FONTE: UBA (2005)

- Outras emissões provenientes de veículos

Os desgastes dos rolamentos das rodas dos veículos são também fontes de metais pesados para o meio ambiente. Em um trabalho feito por Root (2000), constatou-se que com o uso do veículo, os pesos dos rolamentos das rodas são triturados liberando pó de chumbo ao ambiente, observando-se uma emissão de chumbo de 50-70kg/(Km.a), em uma estrada do Novo México (EUA).

Outras fontes de metais pesados para o meio ambiente são os óleos provenientes do motor. Segundo Zieba-Palus (1998), conforme o motor do veículo é desgastado, o óleo do motor absorve metais tais como zinco, cobre, chumbo e cádmio, e, portanto, as concentrações destes metais tendem a aumentar com o tempo de uso dos óleos (PUSCH; GUIMARÃES; GRASSI, 2007).

3.3.2.4 Drenagem urbana

A literatura fornece alguns valores das concentrações de metal pesado em água da drenagem. A Tabela 11 mostra os resultados de dois estudos (Teichgräber, 1988, Hahn *et al.*, 1992), citados por Fuchs *et al.* (2002).

Em um estudo desenvolvido por Prestes *et al.* (2006) foram avaliadas amostras de águas de drenagem, o qual foram coletadas em uma avenida de tráfego intermediário de veículos da cidade de Curitiba/PR. Foi observado a seguinte relação de concentração total: Pb>Cu>>Cd. Com os resultados desse trabalho pode-se confirmar que o escoamento superficial representa uma fonte importante de metais pesados para águas superficiais. Houve uma boa ligação do cobre e cádmio com os sólidos suspensos das águas de escoamento. Valores de cargas anuais foram estimados por esses autores, obtendo-se 1.520, 950 e 25 kg para Pb, Cu e Cd, respectivamente, na bacia do rio Bacacheri, Curitiba/PR.

TABELA 11 - CONCENTRAÇÕES EXTRAÍDAS DA LITERATURA PARA METAL PESADO NA DRENAGEM URBANA EM µg/l.

REFERENCIA	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Hahn <i>et al.</i> (1992)	-	<0,02	-	<3,0	-	-	<1,9	-
Teichgräber (1988)	-	0,5	13	2,0	S/ dado	s/ dado	4,0	200

FONTE: FUCHS *et al.*, 2002

3.3.2.5 Áreas de despejo e deposição de resíduos sólidos

As áreas de despejo e de disposição dos resíduos sólidos (lixões, aterros controlados e aterros sanitários) em relação a algumas substâncias produzidas ou contidas nos resíduos urbanos não podem ser consideradas como fim dessa substância, porque quando a água percola através desses resíduos, várias dessas substâncias orgânicas e inorgânicas são levadas pelo chorume, líquido escuro que contém altas concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos. A composição físico-química do chorume é extremamente variável, dependendo de fatores que vão desde as condições pluviométricas locais até tempo de disposição e características do próprio lixo (CELERE *et al.*, 2007).

O chorume coletado nos tanques de captação dos aterros sanitários no Brasil podem ser re-circulado e/ou transportado para estações de tratamento de esgoto, onde é submetido à degradação microbiológica (VAZOLLER, 1989).

Medidas de concentração de metais pesados no efluente das estações de tratamento do aterro sanitário de Ribeirão Preto – SP, foram obtidas a partir de um trabalho feito por Celere *et al.* (2007), onde os valores encontrados estão apresentados na Tabela 12.

TABELA 12 - CONCENTRAÇÃO DE METAIS NO CHORUME COLETADO NOS MÓDULOS I E II DO ATERRO SANITÁRIO DE RIBEIRÃO PRETO, SÃO PAULO

PARÂMETROS		ELEMENTOS (CONCENTRAÇÃO EXPRESSA EM mg/l)			
		Cd	Cr	Pb	Zn
Módulo I	Média	0,10	0,175	2,085	8,429
	Desvio- Padrão	0,013	0,087	1,998	7,421
Módulo II	Média	0,012	0,164	2,372	9,146
	Desvio- Padrão	0,010	0,081	1,608	7,913

FONTE: Adaptado de CELERE *et al* (2007)

Muito se tem discutido sobre as melhores formas de tratar e eliminar o lixo (industrial, comercial, doméstico, hospitalar, nuclear, entre outras) gerado pelo estilo de vida da sociedade contemporânea. Todos concordam que o lixo é o espelho da sociedade, sempre tão mais geradora de lixo quanto mais rica e consumista. Qualquer tentativa de reduzir a quantidade de lixo ou alterar sua composição pressupõe mudanças no comportamento social.

A concentração demográfica nas grandes cidades, e o aumento do consumo de bens geram uma enorme quantidade de resíduos de todo tipo, procedentes tanto das residências como das atividades públicas e dos processos industriais. Todos esses materiais recebem a denominação de lixo, e sua eliminação e possível reaproveitamento é um desafio ainda a ser vencido pela sociedade moderna.

De acordo com sua origem, há quatro tipos de lixo: residencial, comercial, público e de fontes especiais. Entre os últimos se incluem, por exemplo, o lixo industrial, o hospitalar e o radioativo, que exigem cuidados especiais em seu acondicionamento, manipulação e disposição final. Juntos, os tipos doméstico e comercial constituem o chamado lixo domiciliar que, com o lixo público representam a maior parte dos resíduos sólidos produzidos nas cidades.

Os resíduos se dividem em classes segundo NBR 10004/04 da ABNT e alguns exemplos são mostrados na Tabela 13. Sendo que:

- Classe I - Resíduos Perigosos: são aqueles que apresentam riscos à saúde pública e ao meio ambiente, exigindo tratamento e disposição especiais em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.
- Classe II A - Resíduos Não-inertes: são os resíduos que não apresentam periculosidade, porém não são inertes; podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água. São basicamente os resíduos com as características do lixo doméstico.
- Classe II B - Resíduos Inertes: são aqueles que, ao serem submetidos aos testes de solubilização (NBR-10.004/2004 da ABNT), não têm nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água. Isto significa que a água permanecerá potável quando em contato com o resíduo. Muitos destes resíduos são recicláveis. Estes resíduos não se degradam ou não se decompõem quando dispostos no solo (se degradam muito lentamente). Estão nesta classificação, por exemplo, os entulhos de demolição, pedras e areias retirados de escavações.

TABELA 13 - CLASSE DOS RESÍDUOS SÓLIDOS

ORIGEM	POSSÍVEIS CLASSES	RESPONSÁVEL
Domiciliar	IIA	Prefeitura
Comercial	IIA,IIB	Prefeitura
Industrial	I,IIA,IIB	Gerador do resíduo
Público	IIA,IIB	Prefeitura
Serviço de saúde	I,IIA,IIB	Gerador do resíduo
Portos, aeroportos e terminais ferroviários	I,IIA,IIB	Gerador do resíduo
Agrícola	I,IIA,IIB	Gerador do resíduo
Entulho	IIB	Gerador do resíduo

FONTE: ABNT (2004)

3.3.2.6 Cemitérios

A Organização Mundial de Saúde mostrou-se preocupada com o impacto que os cemitérios poderiam causar ao meio ambiente, com o aumento da

concentração de substâncias orgânicas e inorgânicas nas águas subterrâneas e a presença de microorganismos (WHO, 1998).

Matos (2001), em um estudo realizado na USP, concluiu que cemitérios podem ser fontes geradoras de impactos ambientais. E que pode haver um aumento na concentração dos íons mais importantes bicarbonato, cloreto, sódio e cálcio, e dos metais ferro, alumínio, chumbo e zinco nas águas próximas de sepulturas, devido à composição do necrochorume e resíduos das urnas.

No cabelo humano também são encontrados metais pesados. Estudos em relação a esse assunto começaram com Hoppe em 1858, mas na década de 1980 com o desenvolvimento e amadurecimento de novas técnicas analíticas, principalmente a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS), a espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) surgiram novas perspectivas relacionadas à análise de cabelo humanos.

A Tabela 14 mostra as concentrações de metais pesados encontrados em cabelos dos seres humanos.

TABELA 14 - CONCENTRAÇÕES NORMAIS PARA METAIS PESADOS NO CABELO HUMANO

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (µg/g)
Cádmio	0,04 – 5,3
Cromo	0,08 – 2,5
Níquel	0,002 – 4,05
Chumbo	0,004 – 95
Zinco	53,7 - 327

FONTE: Adaptado de CAROLI *et al* (1994)

No Brasil, atualmente, a análise de cabelo é solicitada principalmente por médicos da área da medicina ortomolecular, para avaliar o estado nutricional (elementos essenciais presentes em baixa ou alta concentração) e possíveis contaminações por metais pesados. Citam-se como exemplo os elementos Cr, que é um metal não essencial para o ser humano. Já os metais Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Se, Sn, V e Zn que são essenciais ao organismo, mas se estiverem presentes em excesso podem provocar várias doenças ou até mesmo a morte. O contrário também pode ocorrer se não estiverem presentes em quantidades suficientes para o organismo (POZEBON; DRESSLER; CURTIUS, 1999).

A análise de elementos traço no cabelo é utilizada pelo fato da concentração dos elementos no cabelo pode indicar a concentração dos mesmos no organismo (POZEBON; DRESSLER; CURTIUS, 1999), com isso pode-se quantificar o quanto de metais pesados irá ser emitido por organismo morto.

Há duas formas de contaminação por metais pesados nos cabelos, a contaminação exógena que pode ocorrer através do arraste de substâncias externas (poeira, fumaça, cosméticos, suor e sebo provindos das glândulas sebáceas e écrinas que lançam seus produtos sobre a epiderme) e pela água, uma vez que o cabelo é hidrófilo; e a endógena ocorre de maneira passiva, ou seja, por gradientes de concentração (CAROLI *et al.*, 1994)

3.3.2.7 Solo

Desde a formação do planeta Terra todos os elementos metálicos estão presentes no ambiente, porém quanto à origem os metais pesados presente no solo podem ser classificados como litogênicos e antropogênicos (CAMARGO *et al.*, 2001).

A fração litogênica é liberada das rochas por processos de intemperismo, até que encontram seu destino final em oceanos e sedimentos (KABATA – PENDIAS e PENDIAS, 1984).

Os níveis naturais de metais pesados no solo dependem do tipo de rocha sobre a qual o solo se desenvolveu e dos constituintes minerais do material de origem.

Apesar da composição elementar total no solo ter utilidade bastante limitada, seu conhecimento fornece indicativos de seu teor natural no ambiente, que é importante em estudos ambientais de contaminação e poluição (SOARES, 2004). A Tabela 15 mostra o conteúdo médio natural de metais pesados nos principais tipos de rochas.

TABELA 15 - CONTEÚDO MÉDIO NATURAL DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICO NOS PRINCIPAIS TIPOS DE ROCHAS.

METAL	CROSTA TERRESTRE	ROCHAS ÍGNEAS (mg/kg)			ROCHAS SEDIMENTARES (mg/kg)		
		ultramáficas	máficas	graníticas	carbonatos	arenitos	folhelhas
Cd	0,1	0,12	0,13	0,009	0,028	0,05	0,22
Cr	100	2980	200	4	11	35	90
Ni	80	2000	150	0,5	7	9	68
Pb	14	14	3	24	5,7	10	23
Zn	75	58	100	52	20	30	120

FONTE: Adaptado de ALLOWAY (1990) e de WOLT (1994)

O homem contamina o solo com algumas atividades, por exemplo, o uso de material agrícola, pavimentação, dentre outros, sendo que o solo sob o ponto de vista ambiental, não é somente a fonte de nutrientes, mas também um filtro para remoção desses contaminantes (BOLAN *et al.*, 1999), pois nele ficam retidas grande parte das substâncias tóxicas que podem chegar ao curso de água.

Porém ele também é uma entrada de sedimentos nas águas de superfície e representa um parâmetro principal para o cálculo da entrada de metal pesado pela erosão (FUCHS *et al.*, 2002).

Aquilo que será levado a área de drenagem depende do tipo de solo erodido e o que esse solo carrega em termos de metais pesados provenientes de ações antrópicas.

3.4 PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A PRESENÇA DE METAIS NOS CORPOS DE ÁGUA

3.4.1 pH

O potencial hidrogeniônico (pH) representa a concentração de íons hidrogênio H^+ (em escala anti-logarítmica), dando uma indicação sobre a condição de acidez, neutralidade ou basicidade da água. Alguns metais sujeitos a baixas medidas de pH podem sofrer uma fácil solubilização na água, até cerca de pH 8 todos os metais estudados são praticamente insolúveis, no entanto alguns autores referem para o Cádmio, Cobre, Chumbo e Zinco solubilidades para pH entre 9 e 12 (FERREIRA; RIBEIRO; OTTOSEN, 2003; VAN DER SLOOT, 1999, MIZUTANI; SAKAI ; TATSUKI, 2007). O zinco e cádmio se solubilizam na faixa de pH ácido (VIGANO, *et al.*, 2004), sendo que ambos á pH de aproximadamente 7, apresentam uma solubilidade superior a 40%, verificando-se no caso do Cádmio uma solubilidade de

100% com pH 4. Apesar de se observar um comportamento semelhante para o Zinco, sua solubilidade máxima só é atingida em pH de aproximadamente 2. O Níquel com pH entre 3,6 e 6,4 sua solubilidade varia de 40 a 50% (BRANCO *et al.* 2005).

A solubilização do Cromo, e Chumbo só se inicia para pH inferiores a 5, apresentando uma curva de variação semelhante. No entanto para valores de pH entre 2 e 3 o grau de solubilidade destes elementos difere, onde o Cromo se apresenta como o mais solúvel (100%) seguindo-se Chumbo (80%).(BRANCO *et al.* 2005).

O decréscimo de pH de 8 á 2 mostram por ordem crescente de solubilidades na água de Cd>Zn>Ni>Cr e Pb (BRANCO *et al.* 2005).

3.4.2 Oxigênio dissolvido

A concentração de oxigênio dissolvido é de essencial importância, pois além de indicativo do grau de poluição por matéria orgânica de um corpo hídrico, a falta de oxigênio dissolvido pode também liberar metais precipitados para a coluna de água.

O oxigênio dissolvido varia com a salinidade, temperatura, turbulência, altitude e com a fotossíntese de algas e plantas. E em águas doces que não são poluídas, no nível do mar, o oxigênio dissolvido varia de 15 mg/L (a 0 °C) a 8 mg/L (25°C) (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA EDUCAÇÃO, CIÊNCIAS E CULTURA - UNESCO , WHO, UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMM - UNEP, 1992).

3.4.3 Sólidos

Os sólidos são, em sua maioria, compostos presentes na água que permanecem em estado sólido após evaporação. Os sólidos suspensos totais correspondem aos resíduos filtráveis, já os sólidos dissolvidos aos resíduos não filtráveis. Esses sólidos geralmente podem controlar a transparência e a turbidez da água (UNESCO, WHO, UNEP, 1992).

As substâncias tóxicas estão fortemente associadas com sólidos suspensos, pois as mesmas tendem a serem adsorvidas pelos sólidos. Os sólidos se sedimentam, e conseqüentemente estas substâncias podem a se acumular no

sedimento de fundo dos corpos de água, podendo permanecer por anos no ecossistema aquático. Estes, portanto, podem ser introduzidos novamente na coluna de água por ressuspensão e/ou difusão, assim como águas com pH baixo e anóxicas também fornecem condições para a solubilização de metais.

3.4.4 Condutividade

A capacidade de uma solução em conduzir corrente elétrica é a condutividade elétrica, sendo relativo a fatores como a geologia da bacia e o regime de chuvas, vazão ou fontes poluidoras.

3.4.5 Turbidez

A turbidez representa o grau de interferência com a passagem da luz através da água, conferindo uma aparência turva à mesma devido à presença de sólidos em suspensão. Sua origem é de materiais particulados, como argila, rochas e despejos domésticos e industriais.

3.4.6 DBO e DQO

Uma medida potencial de redução de oxigênio no corpo de água devido à decomposição biológica da matéria orgânica é chamada de demanda química de oxigênio, sendo que um elevado valor dessa demanda pode indicar um aumento da micro-flora, interferir no equilíbrio da vida aquática, assim como pode chegar a extinção de oxigênio na água (DERÍSIO, 1992).

Os valores geralmente encontrados em águas não poluídas estão abaixo de 2 mg/L (UNESCO, WHO, UNEP, 1992).

A demanda química de oxigênio é uma medição da quantidade total de oxigênio requerida para a oxidação da matéria orgânica. Baseia-se no fato de que todos os compostos orgânicos, com poucas exceções, podem ser oxidados pela ação de agentes oxidantes fortes em condições ácidas. Durante a determinação da DQO, toda a matéria orgânica é decomposta, não importando a sua capacidade em sofrer biodegradação. Portanto, os valores de DQO são bem maiores que os da DBO quando há a presença de matéria orgânica refratária, como as substâncias húmicas (SAWYER; MCCARTY, 1994).

3.4.7 Granulometria

A granulometria pode influenciar na concentração de metal na água, pois dependendo do tamanho da partícula de solo, maior ou menor aderência à parede da partícula, podendo também influenciar na infiltração ou não, de compostos que tem em sua composição metais pesados, pois quanto mais arenoso o solo maior facilidade de infiltração, podendo assim atingir os lençóis freáticos.

3.5 CRITÉRIOS DE QUALIDADE

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA nº 357/2005 determina limite de lançamento de efluente e padrões de qualidade da água para várias substâncias, dentre elas os metais pesados. Na Tabela 16 estão apresentados padrões de qualidade da água para algumas variáveis para três classes de água doce. (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE -CONAMA, 2005).

TABELA 16 - PADRÕES DE QUALIDADE DA ÁGUA ESTABELECIDOS PARA ALGUMAS VARIÁVEIS

VARIÁVEL	ÁGUA DOCE		
	Classe 1	Classe 2	Classe 3
OD (mg/L)	≥ 6,0	≥ 5,0	≥ 4,0
DBO (mgO ₂ /L)	≤ 3,0	≤ 5,0	≤ 10,0
Turbidez (NTU)	≤ 40	≤ 100	≤ 100
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)	≤ 500	≤ 500	≤ 500
pH	6,0-9,0	6,0-9,0	6,0-9,0
Cádmio (mg/L)	0,001	0,001	0,01
Chumbo (mg/L)	0,01	0,01	0,033
Cromo(mg/L)	0,05	0,05	0,05
Níquel(mg/L)	0,025	0,025	0,025
Zinco(mg/L)	0,18	0,18	5,0

FONTE: Adaptado da resolução CONAMA Nº 357/05

No Canadá existem linhas guias que estipulam valores para as concentrações de metais que podem ser encontradas nos sedimentos de fundo de rio. Pode-se observar na Tabela 17, que os valores são estipulados para três dos metais estudados.

TABELA 17 - LINHAS GUIAS CANADENSES PARA A PROTEÇÃO DA VIDA AQUÁTICA, VALORES DE METAIS NO SEDIMENTO DE FUNDO.

PEL (Nível provável causador de efeito)	
Cádmio	3,5 mg/kg
Cromo	90 mg/kg
Zinco	315 mg/kg

FONTE: CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT – CCME (2002)

Para efeito de classificação do material a ser dragado, a resolução CONAMA 344/04 se baseou na legislação canadense e define critérios de qualidade a partir de dois níveis, cujos valores são mostrados na Tabela 18.

- Nível 1: limiar abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota
- Nível 2: limiar acima do qual se prevê um provável efeito adverso à biota.

TABELA 18 - PADRÕES DE QUALIDADE DA ÁGUA ESTABELECIDOS PARA ALGUMAS VARIÁVEIS

POLUENTES		NÍVEIS DE CLASSIFICAÇÃO DO MATERIAL A SER DRAGADO (EM UNIDADE DE MATERIAL SECO)			
		Água doce		Água salinas-salobras	
		Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2
Metais	Cádmio (Cd)	0,6	3,5	1,2	9,6
Pesados	Chumbo (Pb)	35	91,3	46,7	21,8
(mg/kg)	Cromo (Cr)	37,3	90	81	370
	Níquel (Ni)	18	35,9	20,9	51,6
	Zinco (Zn)	123	315	150	410

FONTE: ADAPTADO DA RESOLUÇÃO CONAMA Nº 344/04

Também para classificação do material a ser dragado para disposição em terra, a resolução indica comparação com Valores Orientadores estabelecidos para solos pela norma da Companhia de tecnologia de saneamento ambiental - CETESB (2005). Os Valores Orientadores são definidos na Tabela 19 e têm a sua utilização como sendo valor de Referência de Qualidade -VRQ, Valor de Prevenção –VP e o Valor de Intervenção – VI e têm a sua utilização como segue :

- Valor de Referência de Qualidade - VRQ é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea, e é determinado com base em interpretação estatística de análises físico-

químicas de amostras de diversos tipos de solos e amostras de águas subterrâneas de diversos aquíferos do Estado de São Paulo. Deve ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e de controle de áreas contaminadas.

- Valor de Prevenção - VP é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Foi determinado para o solo com base em ensaios com receptores ecológicos. Deve ser utilizado para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida a nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes proceder o monitoramento dos impactos decorrentes.
- Valor de Intervenção - VI é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico. Para o solo, foi calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola-Área de Proteção Máxima – APM_{ax}, Residencial e Industrial. Para a água subterrânea, considerou-se como valores de intervenção as concentrações que causam risco à saúde humana listadas na Portaria 518, de 26 de março de 2004, do Ministério da Saúde - MS, complementada com os padrões de potabilidade do Guia da Organização Mundial de Saúde - OMS de 2004, ou calculados segundo adaptação da metodologia da OMS utilizada na derivação destes padrões. Em caso de alteração dos padrões da Portaria 518 do MS, os valores de intervenção para águas subterrâneas serão conseqüentemente alterados. A área será classificada como Área Contaminada sob Investigação quando houver constatação da presença de contaminantes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos Valores de Intervenção, indicando a

necessidade de ações para resguardar os receptores de risco.
(CETESB, 2005)

TABELA 19 - VALORES ORIENTADORES PARA SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA NO ESTADO DE SÃO PAULO

SUBSTÂNCIA INORGÂNICA	SOLO (MG.KG ⁻¹ DE PESO SECO)				
	Referência de Qualidade	Prevenção	Intervenção		
			Agrícola APMax	Residencial	Industrial
Cádmio	<0,5	1,3	3	8	20
Chumbo	17	72	180	300	900
Cromo	40	75	150	300	400
Níquel	13	30	70	100	130
Zinco	60	300	450	1000	2000

FONTE: Adaptado de CETESB (2005)

Como parâmetro de referência para qualidade do solo e água subterrânea existe o Inciso IV do Art. 72 da Lei Orgânica do Município de Curitiba, Lei nº 7.671, de 10 de junho de 1991, do estado do Paraná, cujos valores são mostrados na Tabela 20.

TABELA 20 - PARÂMETROS DE REFERÊNCIA PARA QUALIDADE DE SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA.

SUBSTÂNCIA	PARÂMETROS DE REFERÊNCIA				
	Solo (mg/kg)			Águas Subterrâneas ($\mu\text{g} / \text{L}$)	
	Uso do solo				
	Residencial /APA	Comercial/serviços	Industrial Res/APA/com/serv	Industrial	Industrial
Cádmio	15	20	40	5	6
Chumbo	350	500	1200	10	75
Cromo	700	800	1000	30	50
Níquel	200	200	300	50	75
Zinco	1000	1000	1500	800	5000

FONTE: Adaptado da Lei nº 7.671(1991)

Na Tabela 21 estão mostradas as concentrações limites de metais pesados reguladas pelos padrões de água potável da Environmental Protection Agency of United States - U.S. EPA e os padrões contidos nas linhas guias do WHO e limites dados pelo Ministério da Saúde.

TABELA 21 - LIMITES ESPECIFICADOS PELA USEPA , WHO E MINISTÉRIO DA SAÚDE PARA ÁGUA POTÁVEL

CONTAMINANTE	EPA		WHO	MS
	MCLG (mg/L)	MCL (mg/L)	Guidelines (mg/L)	518 (mg/L)
Cádmio	0,005	0,005	0,003	0,005
Cromo (total)	0,1	0,1	0,005	0,05
Cobre	1,3	TT*	2	2
Níquel	0,1	0,1	0,02	
Chumbo				0,01

FONTE: Adaptado de guidelines da WHO (2003), USEPA (2006) e ministério da Saúde (2004)

Nota: TT* Os padrões especificam melhor a tecnologia disponível

4 ÁREA DE ESTUDO

A Região Metropolitana de Curitiba tem como uma das principais bacias hidrográficas, a bacia do rio Barigüi que concentra os efeitos dos processos de uso e ocupação do solo, que ocorrem rapidamente e com impacto ao meio ambiente. A Bacia do Rio Barigüi foi escolhida para o trabalho devido apresentar uma grande área urbana, uso do solo variado, além de uma boa quantidade de dados históricos referentes a estudos anteriores.

A bacia possui uma área de drenagem de aproximadamente 279 km², com uma extensão de 67 km. As suas nascentes situam-se no município de Almirante Tamandaré e sua foz no rio Iguaçu, na divisa entre os municípios de Araucária e Curitiba. A bacia faz divisa com os municípios de Rio Branco de Sul, Almirante Tamandaré, Campo Largo, Araucária, Fazenda do Rio Grande, São José dos Pinhais, Pinhais e Colombo.

A Figura 5, baseada em informações do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) e na Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental (SUDERHSA), mostra a localização da bacia dentro do estado do Paraná e na região metropolitana de Curitiba.

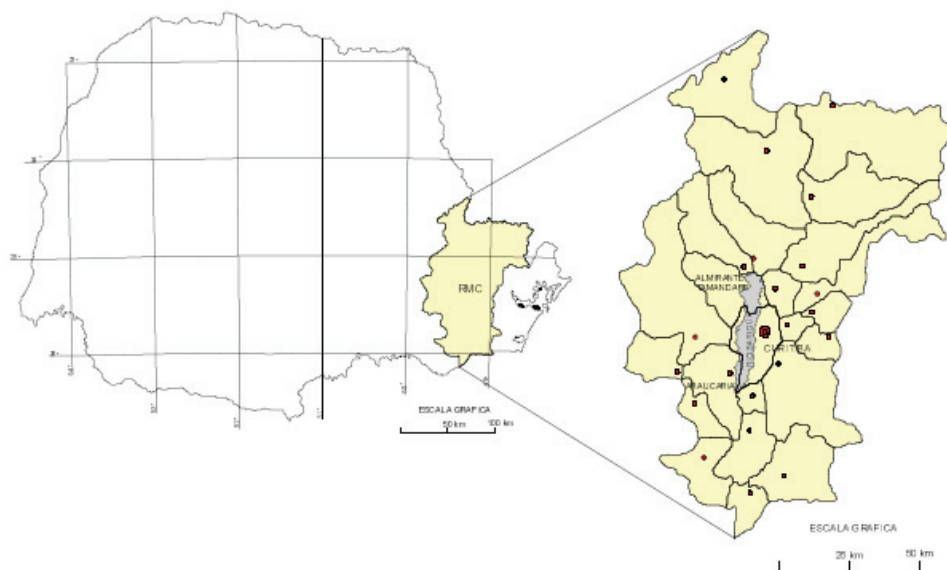


FIGURA 5 - LOCALIZAÇÃO DA BACIA DO RIO BARIGÜI DENTRO DA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA
 FONTE: SUDERHSA (2002)

4.1 CLIMA

Durante o ano na área de estudo, há três situações climáticas distintas, resultantes da atuação das massas de ar que são a polar atlântica, a tropical atlântica e a equatorial continental.

Entre os meses de outubro a março há em geral uma predominância da massa tropical atlântica de baixa pressão, com a ocorrência de frentes quentes que se deslocam em direção ao Sul do Brasil, que trazem instabilidade e umidade. Esta formação é devido ao deslocamento da massa tropical em direção à massa polar, caracterizando-se por apresentar nuvens estratiformes e precipitações de menor intensidade.

Já no período entre abril e setembro a infiltração da massa polar atlântica em direção norte pode provocar bom tempo com pouca nebulosidade, madrugadas frias e secas, ou pode ocasionar frentes frias devido ao avanço da massa de ar polar sobre a tropical, provocando instabilidades e chuvas de grande intensidade que podem durar vários dias.

Ocorrem ainda durante o verão, em dias de intenso calor, chuvas de origem convectiva que se caracterizam por apresentar nuvens de desenvolvimento vertical,

chuvas de forte intensidade e pequena duração, críticas para ocorrência de enchentes em bacias hidrográficas pequenas.

4.2 FISIOGRAFIA

Afluente da margem direita do rio Iguaçu, o rio Barigüi tem suas nascentes localizadas na serra da Betara que fica próxima à divisa dos municípios de Rio Branco do Sul e Almirante Tamandaré.

A bacia do rio Barigüi tem uma área total de drenagem 279 km², sendo que sua área por município está mostrada na Tabela 22. O Rio Barigüi é o rio principal da Bacia, com extensão de 66 km.

Esta bacia tem como seus principais afluentes na margem direita o rio Campo Comprido, rio Pacotuba, rio Tanguá, rio Uvú, ribeirão dos Müller; e na margem esquerda o rio Vila Formosa, rio Passo do França, arroio do Andrada e arroio da Ordem. O padrão de drenagem é predominantemente dendrítico.

TABELA 22 - ÁREA DE DRENAGEM DA BACIA DO RIO BARIGÜI

MUNICÍPIO	ÁREA DO MUNICÍPIO (Km ²)	ÁREA DA BACIA (Km ²)
Almirante Tamandaré	523,10	120
Curitiba	432,42	144
Araucária	460,85	15
Total	1416,37	279

FONTE: FILL e SANTOS (2002)

4.3 RELEVO

A região da bacia do rio Barigüi apresenta uma paisagem suavemente ondulada nos terrenos da formação Guabirotuba. Esta situada no Primeiro Planalto Paranaense. Tem um relevo abrupto nas regiões onde predominam rochas Pré-Cambrianas.

A maior parte da bacia do rio Barigüi apresenta altitudes em torno de 900 m sobre o nível do mar. As altitudes da bacia estão mostradas na Figura 6. Sendo que as maiores altitudes encontram-se no limite norte da bacia, atingindo o máximo de 1210 m sobre o nível do mar na serra de Betara, município de Almirante Tamandaré, próximo à divisa com o município de Rio Branco do Sul.

As altitudes mínimas ficam em torno de 800 m sobre o nível do mar, junto ao leito do rio Barigüi, no trecho que serve como divisa intermunicipal Araucária - Curitiba. O desnível aproximado do rio Barigüi desde suas nascentes até sua foz é de 97 m.

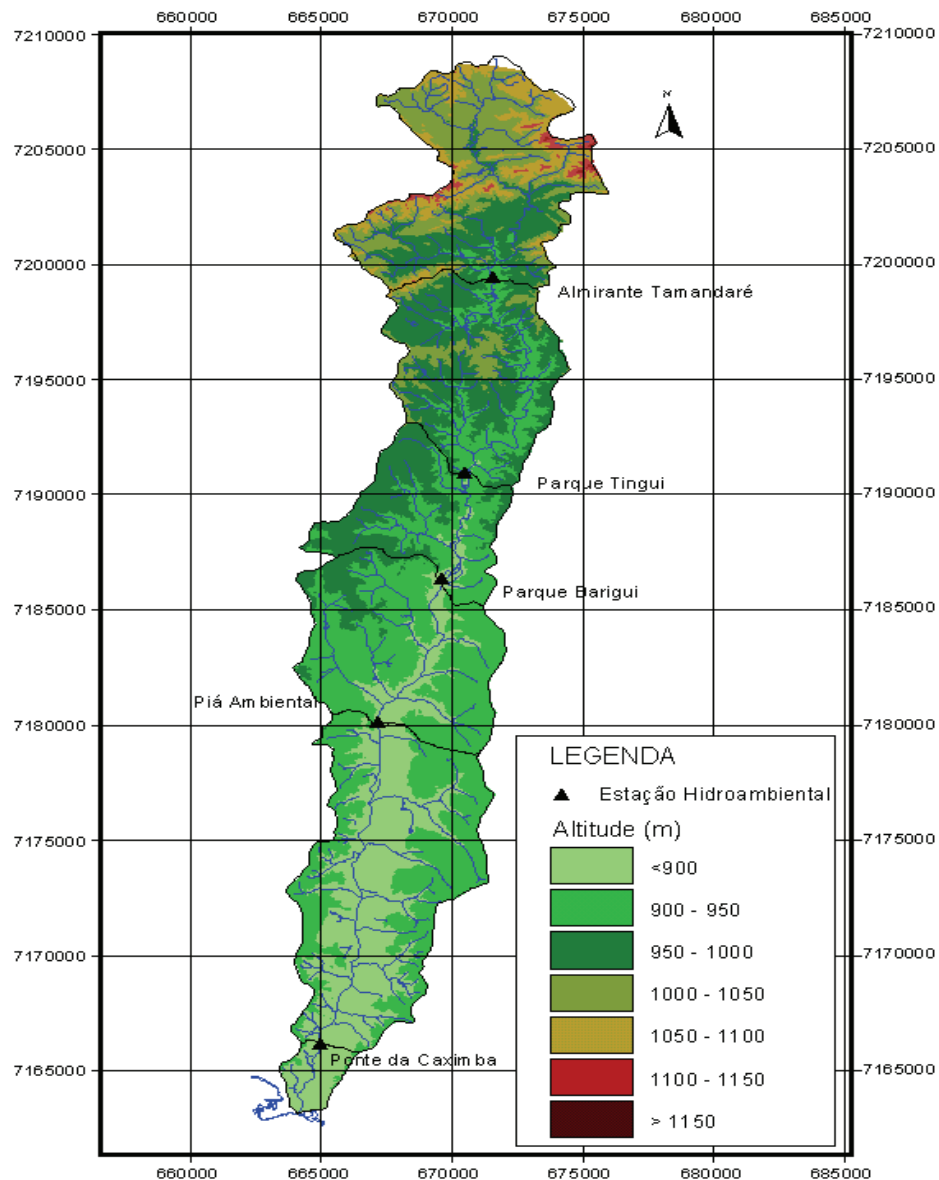


FIGURA 6 - ALTITUDES NA BACIA DO RIO BARIGÜI
FONTE: FILL E SANTOS (2002)

4.4 PEDOLOGIA

A bacia do rio Barigüi apresenta latossolos com profundidade entre 120 a 200 cm e seqüência A, B e C de horizontes, bem drenados. No controle de erosão,

requerem práticas convencionais adequadas, podendo viabilizar a mecanização. Apresentam boa capacidade de retenção de água. Na Figura 7 estão mostrados os tipos de solos presente na bacia do rio Barigüi.

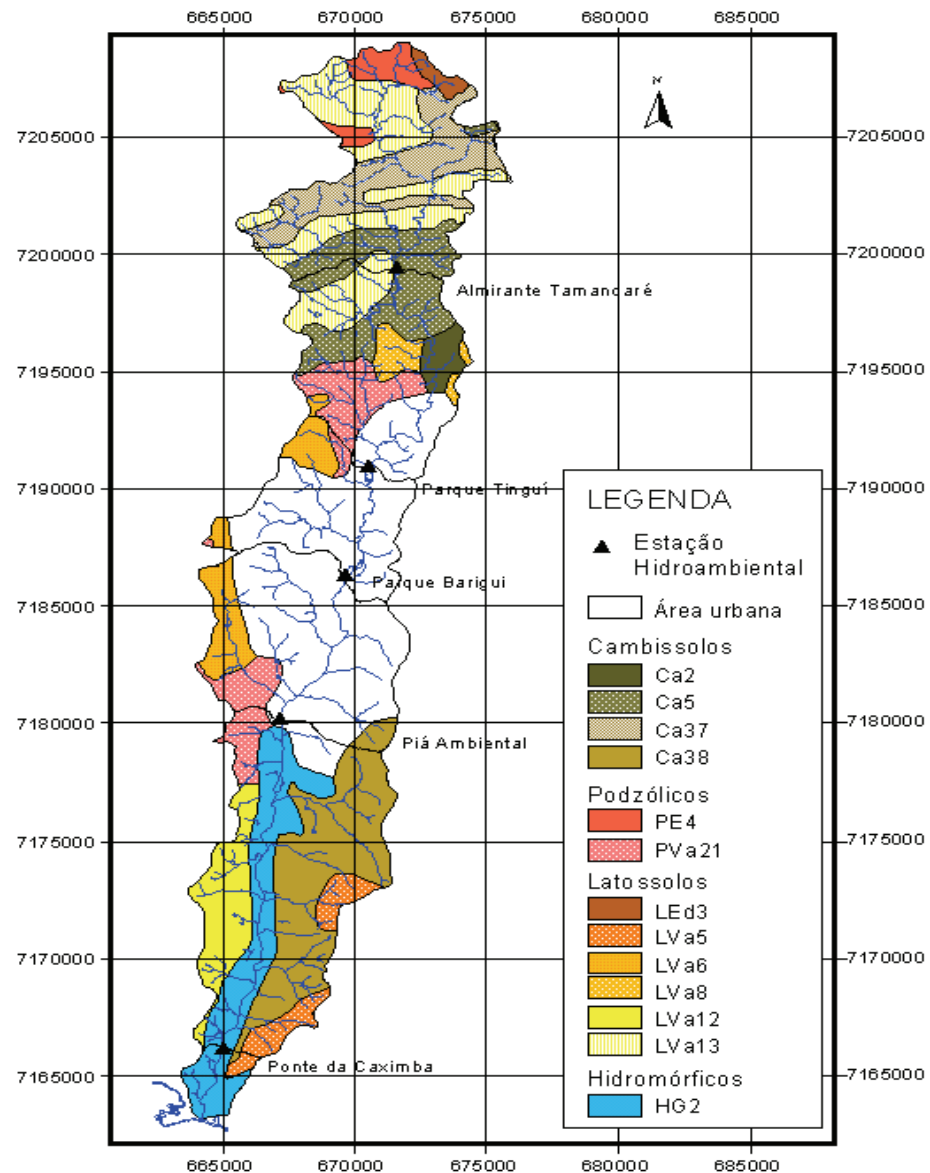


FIGURA 7 - TIPOS DE SOLOS DA BACIA DO RIO BARIGÜI
FONTE: FILL e SANTOS (2002)

Os podzólicos presentes na bacia do Rio Barigüi são solos com 100 cm de profundidade aproximadamente, proveniente de migmatitos com seqüência de horizontes A, B e C bem diferenciados. Apresentam boa capacidade de retenção de água e com maior suscetibilidade à erosão que os latossolos.

Os cambissolos são solos pouco evoluídos, pois os minerais primários de fácil intemperização (feldspatos, micas, etc.) não foram suficientemente meteorizados. Geralmente são pouco profundos (<100 cm). No caso de ocuparem relevos fortes são muito suscetíveis a processos erosivos. Não apresentam déficit ou excesso hídrico em condições normais. São solos bem drenados e com boa capacidade de retenção de água.

Os solos hidromórficos são solos minerais cujas características são devidas à grande influência do lençol freático na superfície ou próximo à ela, por longo período de tempo. São solos mal drenados ou muito mal drenados.

4.5 VEGETAÇÃO E USO DO SOLO

A bacia do rio Barigüi apresenta pequenas áreas com vegetação densa principalmente ao norte da bacia, com pouca cobertura vegetal significativa. Tendo uma vegetação basicamente de florestas caducifólia, subtropical com Araucária Angustifolia, Bracatinga, Mata Pluvial Tropical-Subtropical e Campos.

O mapeamento do uso do solo foi realizado a partir da classificação supervisionada por imagem de satélite de 2001, que é mostrado na Figura 8, onde se observa que grande parte da bacia é constituída por área urbanizada.

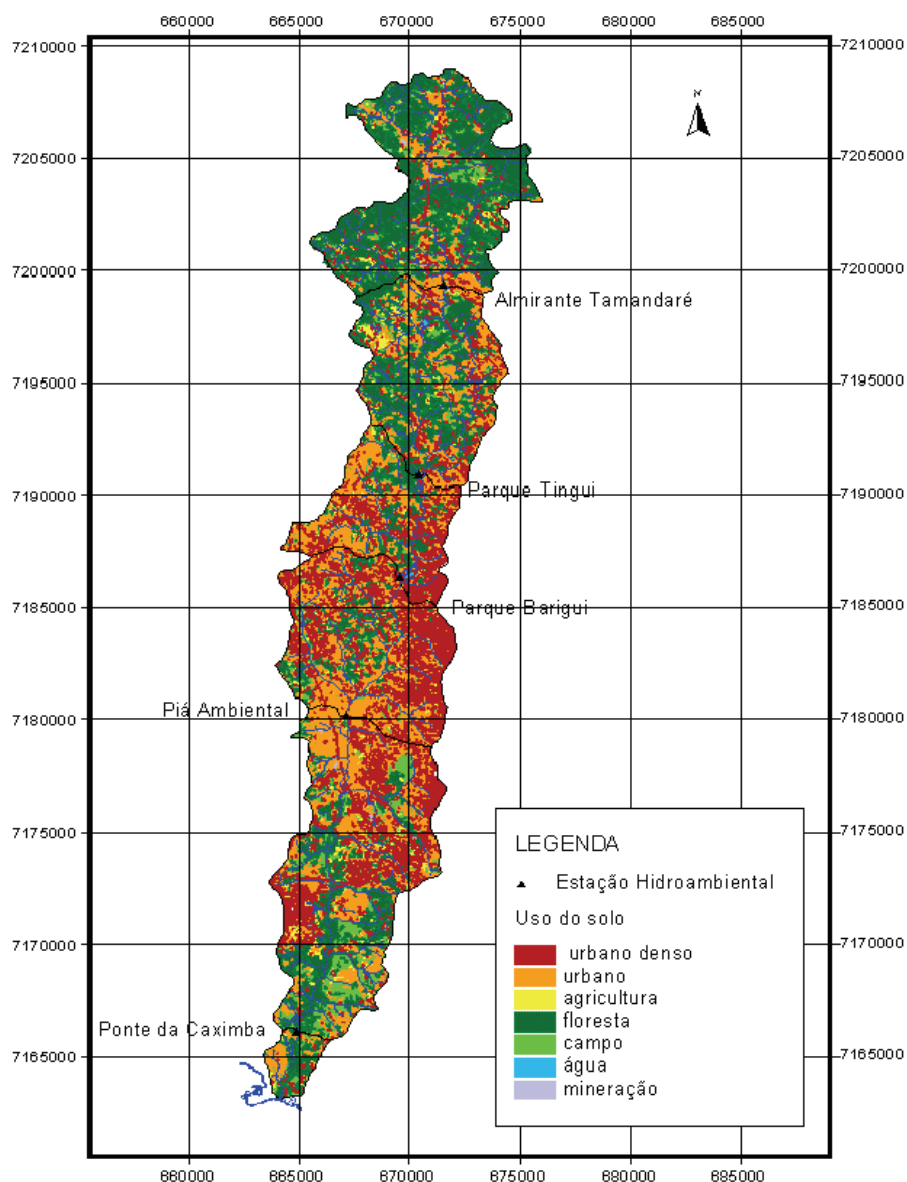


FIGURA 8 - MAPA DE USO E OCUPAÇÃO DO SOLO DA BACIA DO RIO BARIGÜI
FONTE: FILL E SANTOS (2002)

4.6 REDE URBANA

No município de Curitiba, a bacia encontra-se quase que totalmente urbanizada, com exceção da porção Sul, onde aparecem áreas sujeitas a inundação. Na porção pertencente ao município de Araucária a urbanização é pequena, embora nos últimos dez anos a ocupação tenha avançado na direção da bacia. No município de Almirante Tamandaré, as áreas urbanas são proporcionalmente pequenas.

As atividades primárias da bacia são a agricultura, a pecuária, e a extração mineral que ocorre no município de Almirante Tamandaré com a extração de calcário que é empregado como calcário virgem, pulverizado, na agricultura, para a correção da acidez de solos e para a fabricação da cal. Nos três municípios tem-se ainda a exploração da areia, argila e caulim.

As Atividades secundárias são as atividades industriais diversificadas. Na bacia em estudo está situado um dos principais pólos industriais da Região Metropolitana de Curitiba, a Cidade Industrial de Curitiba – CIC.

Diversos gêneros de indústrias são encontrados na bacia do rio Barigüi. Os principais gêneros são: produtos de minerais não metálicos; metalúrgica; mecânica; material elétrico e de comunicações; material de transporte; madeira; mobiliário; papel e papelão; borracha; couros, peles e produtos similares; química; produtos farmacêuticos e veterinários; perfumaria, sabões e velas; produtos de matérias plásticas; têxtil; vestuário, calçados e artefatos de tecidos; produtos alimentares; bebidas; fumo; editorial e gráfica.

Com essas informações sobre a área de estudo justifica-se a busca por fontes potenciais de metais, que dependem também do clima, da fisiografia, do relevo, da pedologia, da vegetação e uso do solo, e da rede urbana.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Para avaliação espacial e temporal da presença de metais pesados na água e no sedimento no rio Barigüi, assim como das suas potenciais fontes dentro da bacia de drenagem, foram seguidas três etapas:

- Identificação das emissões de metais pesados
- Monitoramento temporal e espacial da concentração de metais pesados na água e sedimento de fundo do rio Barigüi
- Análise dos resultados

5.1 IDENTIFICAÇÃO DAS EMISSÕES DE METAIS NA BACIA HIDROGRÁFICA

A identificação das emissões consistiu em um levantamento das fontes potenciais de metais pesados dentro da área de drenagem do rio Barigüi, baseado nas principais fontes citadas em literatura. No final foi feita uma avaliação dessas emissões por trecho do rio.

Cada sub-item descreve como foram avaliadas as emissões para cada fonte, sendo, no último sub-item, tratados sobre a divisão dos trechos e base de dados georeferenciados utilizados.

5.1.1 Tipos de Indústrias Geradoras de Metais

A identificação das indústrias potencialmente poluidoras com metais pesados foi realizada através de sua tipologia e de parâmetros de controle de seu efluente.

Primeiramente foram levantadas as indústrias existentes na bacia de drenagem. O levantamento foi realizado através de pesquisas ao cadastro de usuários da bacia do rio Barigüi, elaborado pela SUDERHSA.

Para a seleção das indústrias potencialmente contaminante com metais nos seus efluentes seguiu-se uma metodologia que seleciona as indústrias, cujo efluente é controlado através da presença dos metais pesados em estudo. Para tanto foi utilizada a tabela de parâmetros de controle dos efluentes por tipo de indústria, apresentada no documento do Banco Mundial - Pollution Prevention and Abatement Handbook 1998: toward cleaner production, (WHO e UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 1999). No Apêndice 1 encontra-se a tabela

reproduzida do documento citado, sendo parte dela, como exemplo, apresentada na Tabela 23.

TABELA 23 - TIPO DE INDÚSTRIAS QUE CONTRIBUEM COM AS CONCENTRAÇÕES DE METAIS NOS CORPOS DE ÁGUA.

TIPO DE INDÚSTRIA	PARÂMETROS DE CONTROLE DO EFLUENTE	METAIS
Mineração do carvão e produção	pH	sim
	Óleos e graxas	
	ferro	
	Metais totais	
Produção de coca-cola	DBO	não

FONTE: Adaptada de WHO e UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 1999.

NOTA: Continua. Tabela completa no Apêndice 1

5.1.2 Fontes difusas a partir de áreas agrícolas

Áreas agrícolas contribuem com metais pesados, devido à utilização de agrotóxicos, que possuem em sua composição estes elementos. Para identificar a existência de emissões provenientes desta fonte foi realizado um levantamento de áreas agrícolas presentes na área de estudo, tipo de culturas plantadas nos municípios e tipos de agrotóxicos utilizados nas culturas.

Para determinar as áreas agrícolas na bacia, foi utilizado o plano de informações do banco de dados da SUDERHSA, referente ao uso e ocupação do solo no ano de 2002. Duas classes de áreas agrícolas são possíveis de identificar: cultura permanente e temporária (SEAB, 2007). As espécies de culturas produzidas na região são disponíveis por município na Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado do Paraná (SEAB, 2007).

Quanto aos agrotóxicos utilizados nas culturas, as informações sobre eles foram obtidas através de um levantamento dos agrotóxicos utilizados em diferentes culturas e, a identificação daqueles cujos princípios ativos utilizam metais pesados.

O Apêndice 2 (parte da informação é apresentada na Tabela 24 apresenta agrotóxicos utilizados no Brasil, onde nos seus princípios ativos contém metais pesados. Nesta tabela são especificados os metais referentes a cada agrotóxico. A fonte destas informações foi a Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado do Paraná (SEAB, 2007). No Apêndice 3, estão apresentadas informações

adaptadas da SEAB (2007), a tabela mostrada no Apêndice 3 relaciona o tipo de cultura com os agrotóxicos normalmente aplicados no estado do Paraná. Nela são apresentados os agrotóxicos aplicados em culturas de alho, maçã, pêssego, dentre outras, onde sua simplificação pode ser observada na Tabela 25.

TABELA 24 - AGROTÓXICOS UTILIZADOS NO ESTADO DO PARANÁ

	AGROTÓXICO	INGREDIENTE ATIVO	FÓRMULA BRUTA	METAL
1	ACADEMIC fungicida	Mancozebe (700 g /kg) Cimoxanil (60g/kg)	Mancozebe (700 g /kg) (C ₄ H ₁₆ N ₂ S ₄ Mn) _x (Zn) _y	Zinco
2	ACROBAT MZ	Dimetomorfe 90g/kg) Mancozebe (600 g /kg)	Mancozebe (600 g /kg) (C ₄ H ₁₆ N ₂ S ₄ Mn) _x (Zn) _y	Zinco
3	AGRINOSE	Oxicloreto De Cobre (600g/kg)	Oxicloreto De Cobre (Cl Cu ₂ H ₃ O ₃ ou Cu ₂ Cl(OH) ₃)	Cobre

FONTE: Adaptado de SEAB (2007)

NOTA: Tabela completa no Apêndice 2

TABELA 25 - TIPOS DE AGROTÓXICOS UTILIZADOS EM CULTURAS DIVERSAS.

	CULTURAS		
	Alho	Maçã	Pêssego
	Agrotóxicos		
	Cabrio TOP	Cabrio TOP	Cobre ATAR
	Cupra 500	Cobre ATAR	Curpravit Azul Br
	Curpravit Azul Br	Curpravit Azul Br	Cobre Sanoz Br
	Cupravit Verde	Cobre Sanoz Br	Dithane NT
	Cuprozeb	Cuprozeb	Manzate 800
	Manzate 800	Manzate 800	
		Cuprocarb 350	

FONTE: Adaptado de SEAB (2007)

NOTA: Tabela completa no Apêndice 3

5.1.3 Fontes difusas proveniente do sistema viário

O sistema viário contribui com o aporte de metais pesados aos corpos aquáticos por meio da drenagem superficial, que carrega os poluentes produzidos por veículos. Estes poluentes podem conter metais pesados e são, geralmente, provenientes de: partículas de pneus, óleos, resto de combustível e outros.

As informações referentes ao sistema viário na bacia do rio Barigüi foram retiradas de dados da SUDERHSA no ano de 2002 (SUDERHSA, 2002), onde foi feito um levantamento da quantidade de ruas presentes na bacia, assim como a identificação das ruas, com os nomes das principais ruas presentes na bacia de

drenagem dos pontos de coleta. Para isso utilizou-se ferramentas de geoprocessamento no programa ArcGis 9.0.

5.1.4 Fontes pontuais de lançamento de esgoto

O lançamento de esgoto *in natura* ou que passa por estações de tratamento colaboram com a variação das concentrações de metais pesados nas águas de rios, pois junto com esse efluente podem estar contidas substâncias que apresentam metais pesados, como no caso de esgotos domésticos, materiais de limpeza são um dos grandes contribuintes.

Para a obtenção dos dados referentes ao lançamento de esgoto *in natura* e de estações de tratamento dentro da bacia do rio Barigüi foram consultadas informações do plano de despoluição hídrica da SUDERHSA, onde foram retiradas as informações das localizações de lançamento *in natura* dentro rio e as localizações das estações de tratamento da Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR (SUDERHSA, 2002).

5.1.5 Fontes difusas de áreas de aterros de disposição de resíduos

Os aterros para disposição de resíduos são fontes potenciais de metais pesados em virtude da disposição de resíduos que possuem ou estejam contaminados por esses elementos. Portanto, foram pesquisados os tipos de resíduos encontrados em três categorias de aterros: domésticos, hospitalares e industriais. E, desta forma, os metais que podem estar presentes.

Em aterros domésticos pode-se notar a presença de pilhas, baterias, restos de tintas, restos de solventes, restos de produtos de limpeza os quais podem ser fontes potenciais de metais, dentre eles o níquel, cádmio, alumínio, ferro, zinco e cobre. Já em aterros industriais pode-se encontrar vários metais, isso vai depender do tipo de atividade industrial.

Foi feito levantamento dos aterros presentes na bacia de estudo, tanto os ativos quanto os inativos, em virtude dos aterros inativos ainda poderem estar influenciando na concentração de metais. Esse levantamento foi feito com auxílio do programa ArcGis 9.0 e com os dados fornecidos pela SUDERHSA, onde pode-se

identificar a quantidade de aterros presentes na bacia, e quais desses aterros ainda estão em atividade.

5.1.6 Fontes difusas de áreas de cemitérios

A presença de cemitérios em uma bacia hidrográfica é fonte potencial de metais pesados, pois podem apresentar, juntamente com o necrochorume, metais provenientes das urnas, de próteses dentárias e de cabelos.

No processo de decomposição dos corpos, os ácidos orgânicos gerados podem reagir com os metais e solubilizá-los. Segundo Matos (2001), os metais que são encontrados com maior frequência em cemitérios são chumbo e zinco.

Os cemitérios dentro a bacia foram identificados através do programa ArcGis 9.0, onde foram utilizados dados da SUDERHSA com informações da quantidade de cemitérios existentes na bacia, e com as localizações desses cemitérios.

5.1.7 Tipos de solos

Uma das fontes naturais de metais pesados seria a partir dos solos, devido ao conteúdo desses elementos em sua composição. Assim verificou-se quais tipos de solos apresentam em sua composição natural metais pesados, pois podem influenciar nas concentrações de metais no corpo de água, devido aos processos de erosão.

Foi construído um banco de dados composto por tipos de solos e respectivas composições naturais com metais pesados (Apêndice 5). Para os tipos de solos pode-se observar na Tabela 26, os possíveis metais presentes, suas características e em que clima predominam estes tipos de solos.

As informações referentes ao tipo de solo da bacia foram obtidas a partir do banco de dados da SUDERHSA. Utilizou-se o programa ArcGis 9.0, para a obtenção das delimitações das áreas de cada tipo de solo presente na bacia.

Desta forma pode-se determinar a existência de solos com conteúdo de metais na área de estudo, com auxílio do Apêndice 5, expansão da Tabela 26.

TABELA 26 - SOLOS QUE APRESENTAM METAIS EM SUA COMPOSIÇÃO

	CLASSE DO SOLO	CARACTERÍSTICA	CLIMA	METAL
1	Solos arenosos e Espodossolos	Solos com ácidos húmicos, translocação de compostos de ferro	Clima de montanha e frio	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn e outros
2	Solos siltosos e loess (tipo de solo muito siltoso, sedimentos muito finos (silte e argila), homogêneos e friáveis, comumente amarelados)			Cd, Cu, Ni, Pb, Zn e outros
3	Solos argilosos e Argila fraca	Acúmulo de argila, solos bem intemperizados	Tropical úmido	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn e outros

FONTE: Adaptado de KABATA (2001)

NOTA: Tabela completa no Apêndice 5

5.1.8 Material utilizado para análise de emissões das fontes potenciais e definição de trechos da bacia para análise

Compilando o que foi descrito nos itens anteriores, os dados utilizados para identificar as fontes potenciais de poluição por metais pesados foram planos de informações georeferenciados (“layer”) e dados tabulares, apresentados na Tabela 27.

TABELA 27 - DADOS UTILIZADOS NA IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES POTENCIAIS DE METAIS PESADOS

	DADOS DE ENTRADA	TIPO DE DADO	FORMATO	DESCRIÇÃO
1	Bacia ou sub-bacia	layer	Vetorial, polígono	Limite da área de drenagem
2	Área Agrícola	Layer	Vetorial, polígono	Uso e cobertura do solo, onde tenha a área agrícola
3	Indústrias	Layer	Vetorial, pontos	Localização das indústrias com atributo da tipologia das indústrias
4	Agrotóxicos utilizados nos municípios	Tabela	Txt	Tabela contendo os nomes de agrotóxicos utilizados no município.
5	Cemitério	Layer	Vetorial, polígono	Localização dos cemitérios
6	Pedologia	Layer	Vetorial, polígono	Distinção dos tipos de solos presentes na bacia
7	Lançamento de esgoto	Layer	Vetorial, pontos	Localização dos ponto de lançamento in natura e das estações de tratamento de esgoto
8	Município	Layer	Vetorial, polígono	Limite e localização dos municípios
9	Sistema_viário	Layer	Vetorial, linhas	Ruas e avenidas da bacia
10	Uso do solo	Layer	Vetorial, polígono	Distinção do uso do solo da bacia

Para a bacia do rio Barigüi, os dados utilizados são apresentados na Tabela 28 e Figura 9, nas quais são especificadas as fontes e as escalas desses dados.

TABELA 28 - DESCRIÇÃO E FONTE DAS CAMADAS UTILIZADAS PARA OBTENÇÃO DE INFORMAÇÕES SOBRE AS FONTES DE METAIS PESADOS

CAMADA (LAYER)	DESCRIÇÃO	FONTE
Área agrícola	Banco de dados do georreferenciado da SUDERHSA Escala: 1:20000 Forma: Vetorial (Polígonos)	SUDERHSA
Pedologia	Banco de dados do georreferenciado da SUDERHSA Escala: 1:20000 Forma: Vetorial (Polígonos)	MINEROPAR/ SUDERHSA
Indústrias	Banco de dados do georreferenciado da SUDERHSA Escala: 1:20000 Forma: Vetorial (Pontos)	SUDERHSA
Cemitérios	Banco de dados do georreferenciado da SUDERHSA Escala: 1:20000 Forma: Vetorial (Polígonos)	SUDERHSA
Divisão das bacias	Banco de dados do georreferenciado da SUDERHSA Escala: 1:20000 Forma: Vetorial (Polígonos)	SUDERHSA
Sub – bacias (trechos)	Banco de dados do georreferenciado da SUDERHSA Escala: 1:20000 Forma: Vetorial (Polígonos)	SUDERHSA
Lançamento <i>in natura</i> e estação de tratamento da SANEPAR	Banco de dados do georreferenciado da SUDERHSA Escala: 1:20000 Forma: Vetorial (Pontos)	SUDERHSA
Municípios	Banco de dados do georreferenciado da SUDERHSA Escala: 1:20000 Forma: Vetorial (Polylines)	SUDERHSA
Agrotóxicos e princípios ativos utilizados nos municípios	Tabela	SEAB/PR

The screenshot shows the ArcMap application window. The title bar reads "Imagegen layer 1 - ArcMap - ArcView". The menu bar includes File, Edit, View, Insert, Selection, Tools, Window, and Help. The toolbar contains various icons for map navigation and editing. The main map area displays a watershed boundary with a red line tracing a specific path. The legend on the left shows a layer named "sub-jackon". The status bar at the bottom indicates the map's extent: 627991.34 to 719305.48 meters, with a scale of 2:40 and 14.63 centimeters.

Para a análise das emissões na bacia do rio Barigüi, optou-se pela divisão da bacia em cinco trechos. A delimitação destas áreas de drenagem foi realizada através da divisão da bacia do rio Barigüi em sub-bacias, onde a divisão dos trechos foi feita dos km 60 a 51 do rio Barigüi, para o trecho 1; do km 51 ao 34 para o trecho 2; 34 ao 24, no trecho 3; do 24 ao 16 no quarto trecho e do 16 ao km 0 para o último trecho.

A Figura 10 ilustra a bacia subdivida nos cinco trechos, com objetivo de facilitar a observação das fontes potencialmente poluidoras. Para cada trecho, as emissões foram identificadas, com auxílio de ferramentas de geoprocessamento do programa ArcGis 9.0, através de ferramentas como capacidade de realizar cálculos de áreas, e diferenciar os tipos de uso do solo da bacia do rio Barigüi.

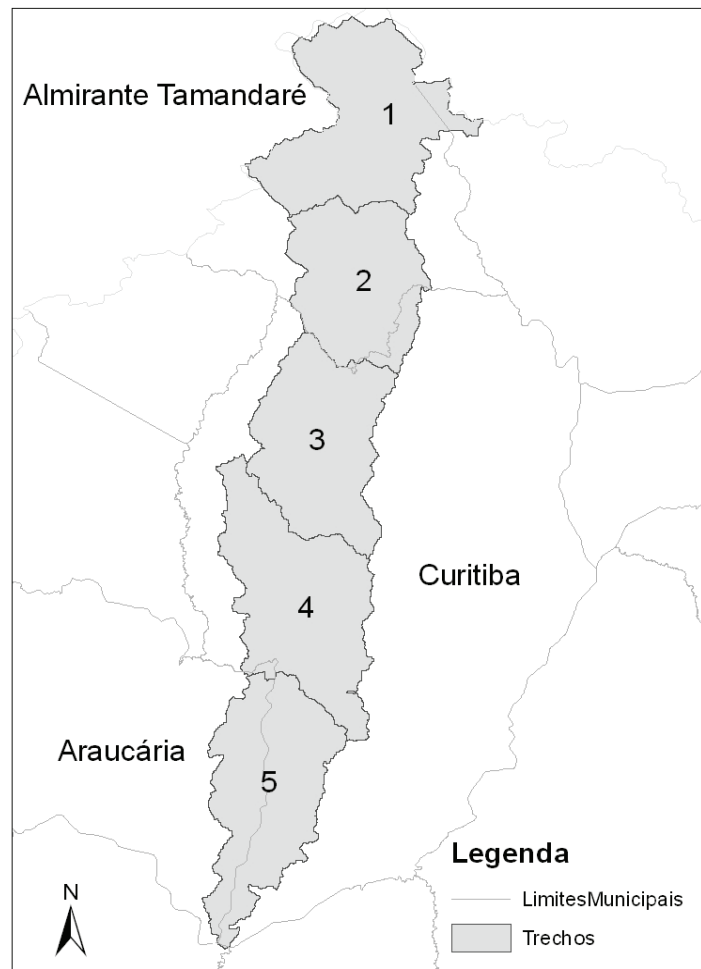


FIGURA 10- SEGMENTAÇÃO DA BACIA DO RIO BARIGÜI
FONTE: SUDERHSA (2002)

5.2 MONITORAMENTO TEMPORAL E ESPACIAL DOS METAIS: Cd,Cr, Pb,Ni e Zn, NO RIO BARIGÜI

5.2.1 Campanhas de campo

Primeiramente, foi realizado um estudo da área de estudo, com mapas de uso do solo, localização das indústrias e sistema viário, e pontos potenciais de

monitoramento foram pré-selecionados. Em seguida, a campanha de reconhecimento teve a finalidade de avaliar formas de acesso ao local de coleta, planejar a logística das campanhas de coleta de amostras, para a avaliação da qualidade da água.

Assim foram selecionados nove pontos de amostragem, os quais são apresentados na Figura 11, assim como suas localizações geográficas na Tabela 29.

TABELA 29 - DESCRIÇÃO DOS PONTOS DE COLETA

PONTO	LOCALIZAÇÃO	BARIGÜI (KM)	COORDENADAS (UTM)	
01	Alm. Tamandaré	50,5	0671545	7198513
02	Pq. Tinguí	33,3	0670544	7190705
03	Entrada pq. Barigüí	28,4	0670340	7186527
04	Pq. Barigüí	26,9	0669580	7186056
05	Pte. Jk de Oliveira	16,74	0666990	7177457
06	Pte. Vicente Michelotto	14,64	0666801	7175658
07	Sítio privado	13,06	0666457	7174408
08	Ferrovia	11	0666837	7172840
09	Pte. Cachimba	3,35	0664804	7165652

No total foram cinco campanhas de coleta de amostras de água e sedimento realizadas nos dias 27 de Outubro de 2006, 18 de Abril, 30 de Maio, 4 de Julho e 26 de Novembro de 2007.

No local foram medidos os parâmetros temperatura, oxigênio dissolvido, pH e condutividade. Na primeira campanha foram utilizados oxímetro de campo (modelo DM-4) e pH-metro de campo (modelo DM-3), ambos da marca Digimed. Nas demais campanhas foram utilizados outros equipamentos, sendo um oxímetro de campo, marca Schott, modelo OX12/SET; condutivímetro de campo, marca Schott, modelo LF1; e pH-metro de campo, marca WTW, modelo pH 300 i/SET, que são apresentados na Tabela 30.

As amostras de água e sedimento foram coletadas para a determinação dos metais: chumbo, níquel, cádmio, zinco e cromo. O estudo se concentrou nesses metais por estarem presentes em maiores concentrações nos monitoramentos encontrados em literatura, como por exemplo o trabalho feito por Fill e Santos (2000), e também porque a bacia apresenta várias indústrias que tratam esses metais.

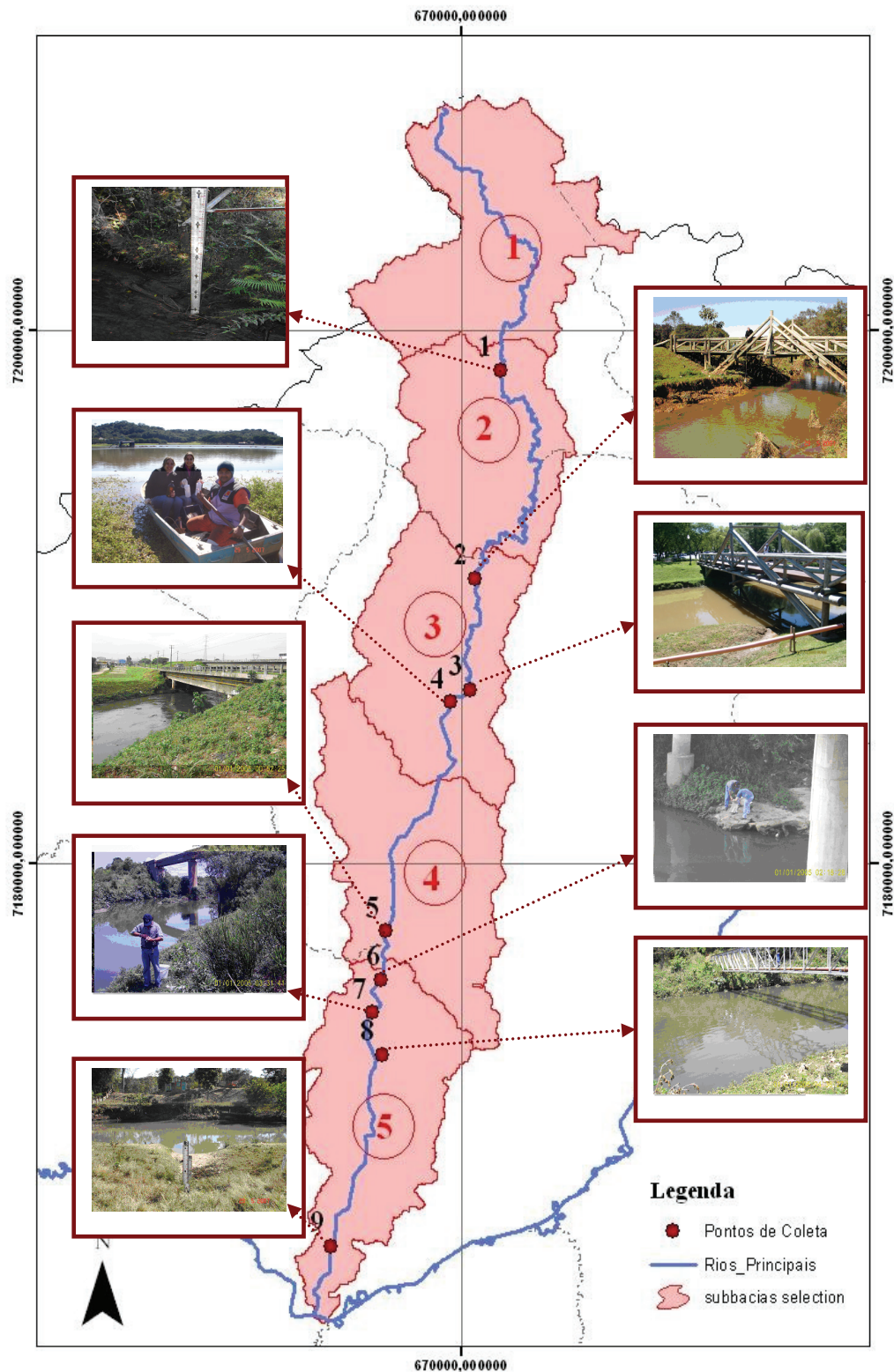


FIGURA 11 - LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM

FONTE: Adaptado de SUDERHSA, 2002

NOTA: Base de dados georeferenciado: SUDERHSA 2002

TABELA 30 - MÉTODO E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NAS CAMPANHAS

ANÁLISE	REALIZADO	MÉTODO/EQUIPAMENTO
Temperatura	Em campo	Oxímetro de campo(DM-4), marca: Digimed
Oxigênio Dissolvido	Em campo	Oxímetro de campo(OX12/SET), marca: Schott
pH	Em campo	Oxímetro de campo(DM-4), marca: Digimed Oxímetro de campo(OX12/SET), marca: Schott
Condutividade	Em campo	pH-metro de campo (DM-3) pH-metro de campo (pH 300 i/SET), marca: WTW
Metais	CEPPA LACTEC	Condutivímetro de campo (LF1), marca: Schott Directair_ acetylene Flame Method Espectrometria de absorção atômica com atomização em chama
DQO	LABEAM	Refluxo aberto
DBO	LABEAM	Diluição e incubação a 20°C
Sólidos	LABEAM	Gravimétrico
Turbidez	LABEAM	Turbidímetro de bancada (DLM-200B), Del lab
Granulometria	LAMIR	Integrado (granulométrico e á laser)

5.2.1.1 Pontos de monitoramento

Na Figura 11 são mostradas as localizações dos pontos de coleta de água e sedimento, sendo as datas e horários das coletas realizadas estão apresentados na Tabela 31 juntamente com as condições climáticas durante as campanhas de campo.

No ponto 01, localizado na Estação de Almirante Tamandaré (Km 50,5; com coordenadas Universal Transversal de Mercator - UTM 671545 e 7198513), o sedimento de fundo foi coletado como auxílio de uma draga Ekman, para todas as campanhas realizadas, na margem direita do rio. Este ponto do rio apresenta residências nas proximidades, vegetação nas margens, resíduos como pneus e um grande número de pedras.

O segundo ponto de coleta está situado no Parque Tinguí, tendo como coordenadas 670544 e 7190705, para todas as coletas retirou-se sedimento da margem esquerda do rio. Em suas margens não há vegetação e foi observada a presença de entulhos, fezes de animais e resíduos sólidos domésticos.

No ponto 03 (de coordenadas 670340 e 7186527 UTM) foram coletadas amostras da margem direita do rio. Esse ponto fica longe de residências, na entrada do parque Barigüi, próximo a uma via de tráfego de veículos. Nesse ponto do rio onde foram coletados água e sedimento, existe pouca mata ciliar em suas margens e uma pequena profundidade.

O ponto 04 está situado no lago do Parque Barigüi (669580 e 7186056), a montante da barragem, onde há uma estação hidrometeorológica. Embora na segunda e quinta campanhas houvesse a pretensão de uma coleta do sedimento de fundo, isso não foi possível devido a falta de barco e devido às condições locais não permitirem a coleta nas margens. Já na terceira e quarta coleta, o sedimento de fundo foi coletado com barco, no meio do lago.

TABELA 31 - CARACTERÍSTICAS DOS PONTOS DE COLETA

PONTO	Km	1ª COLETA (27/10/06)		2ª COLETA (18/04/07)		3ª COLETA (30/05/07)		4ª COLETA (04/07/07)		5ª COLETA (22/11/07)	
		Hora	CC	Hora	CC	Hora	CC	Hora	CC	Hora	CC
01	51			09:40	Sol	09:50	Sol	09:39	Sol	09:30	Sol
02	33			10:40	Sol	10:45	Sol	10:27	Sol	10:30	Sol
03	28			11:30	Sol					11:25	Sol
04	27			12:00	Sol	11:30	Sol	11:08	Sol	12:30	Sol
05	17	9:00	Nublado					12:40	Sol		
06	15	10:15	Sol			13:30	Sol				
07	13	12:40	Sol								
08	11	11:30	Sol								
09	3	13:50	Sol	12:50	Sol	14:00	Sol	13:16	Sol	13:30	Sol

A amostragem no ponto 05 só foi realizada na primeira e na quarta campanha de campo. Este ponto está localizado na Rua Juscelino Kubistchek, com coordenadas 666990 e 7177457. Na primeira campanha, houve tentativas do lançamento da draga do alto da ponte, porém a draga não se fechava, tudo indica que o leito estava bastante compactado, assim o sedimento foi coletado na margem direita do rio. Já na quarta coleta, o sedimento de fundo foi coletado na margem esquerda, devido ao difícil acesso pela outra margem. Essa parte do rio apresenta pouca profundidade, e muitos rejeitos como materiais de construções e pneus.

No ponto 06 (666801 e 7175658), que se localiza a jusante da indústria Novozymes, observa-se mata ciliar em ambas as margens. As coletas do sedimento de fundo e da água foram realizadas na margem esquerda.

A coleta no ponto 07 (666457 e 7174408) foi realizada na margem direita do rio, em uma propriedade particular, em que ambas as margens não apresentaram mata ciliar. Na coleta de água e sedimento observou-se presença de pedras e pequena corredeira a montante do ponto de amostragem. Segundo informações, a montante do ponto de coleta havia um curtume, hoje desativado.

O ponto 08 de coleta com coordenadas em UTM de 666837 e 7172840 está situado próximo à PR-473, no km 11. A jusante do local de coleta existe uma fábrica de papel e celulose. A montante do ponto de coleta há presença de um pequeno tributário do rio Barigüi. No local, foi observado mata ciliar a montante do ponto de coleta e pouca mata a jusante, forte odor vindo do rio, além de assoreamento.

O último ponto de coleta (09) está situado na estação da ponte da Cachimba, no município de Araucária. Em suas proximidades observam-se residências, pouca concentração de mata ciliar na margem esquerda e nenhuma na margem direita, bem como entulhos jogados no rio. Todas as coletas realizadas neste local foram à margem esquerda do rio Barigüi.

5.2.2 Métodos de determinação dos Metais e das suas Variáveis de Influência

5.2.2.1 Metais pesados, sólidos e turbidez

Na primeira campanha, as determinações de metais foram realizadas no laboratório do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), pelo método 3111B especificado pelo Standard Methods, Direct air – acetylene Flame Method (APHA, 1998), sendo que os metais no sedimento foram determinados em peso úmido, para que fosse observada a diferença da concentração dos metais em peso úmido com a concentração dos metais em peso seco.

Nas campanhas seguintes, a determinação dos metais foi realizada no laboratório do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), pelo método Espectrometria de absorção atômica com atomização em chama, em peso seco, com equipamento Perkin-Elmer, modelo 4100. Com preparação da amostra pelo método da digestão ácida (Método Padrão EPA 3050 B, 1996).

Outras análises, como DQO, DBO, ST, SV, SD, Turbidez, foram realizadas no Laboratório Professor Francisco Borsani Netto - LABEAM da UFPR, no qual foram realizadas análises de determinação de DQO, de acordo com metodologia especificada pelo Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998); e também de acordo com a metodologia da APHA (1998), foram feitos as análises de Sólidos Totais, Suspensos e Dissolvidos pelo método gravimétrico. A turbidez foi medida no laboratório (LABEAM) com turbidímetro digital

de bancada DLM-200B, da marca Del Lab. A TABELA 30 mostra os métodos e os equipamentos utilizados nas campanhas de campo.

5.2.2.2 Determinação Granulométrica

No Laboratório de Mineralogia da UFPR (LAMIR) foi realizada a análise granulométrica do sedimento de fundo do rio Barigüi da amostra seca, através do método Integrado (Granulométrico e a laser), e a classificação do tipo de granulométrico foi obtida de acordo com a escala granulométrica de Wentworth, mostrada na Tabela 32.

TABELA 32- ESCALA GRANULOMÉTRICA DE WENTWORTH

CLASSIFICAÇÃO	mm
Areia muito grossa	2 a 1
Areia grossa	1 a 0,5
Areia média	0,5 a 0,25
Areia fina	0,25 a 0,125
Areia muito fina	0,125 a 0,0625
Silte	0,0625 a 0,0039
Argila	< 0,0039

FONTE: SUGUIO (1973)

5.3 ANÁLISE DAS CONCENTRAÇÕES, CARGAS E ESTATÍSTICA

As análises a seguir foram feitas com base nas concentrações de metais determinadas na água e sedimento, essas análises foram comparadas com a resolução CONAMA 357/2005 para a água do rio e CONAMA 344/2004 para o sedimento de fundo do rio. Sendo observado no item 5.3.1 a avaliação das cargas para os metais que apresentaram concentrações na água acima do limite de detecção do aparelho, e nos itens seguintes a análise estatística, e a avaliação temporal e espacial por trecho.

5.3.1 Cálculo das vazões e das cargas

5.3.1.1 Vazão

As informações sobre as vazões foram fornecidas pela SUDERHSA, que monitora diariamente este parâmetro, na estação Ponte da Cachimba. Como apenas

este ponto é monitorado, as vazões dos outros pontos de coleta foram calculadas a partir das observadas na Ponte da Cachimba, através da proporcionalidade de vazão.

A proporcionalidade de vazão pode ser calculada pela Equação (1). A Figura 12 apresenta as nanobacias que contribuem para cada ponto de coleta e suas áreas de contribuição. As informações sobre essas nanobacias foram adquiridas na SUDERHSA (2002), no plano de despoluição hídrica.

$$Q_x = A_x \cdot (Q_{cachimba} / A_{cachimba}) \quad (1)$$

$$A_x = A_{atual} + \sum A_{anterior}$$

Em que:

Q_x : Vazão no ponto X;

A_x : Área de drenagem do ponto X;

$Q_{cachimba}$: Vazão no ponto da cachimba;

$A_{cachimba}$: Área de drenagem do ponto da cachimba;

A_{atual} : Área de drenagem da nanobacia do ponto atual;

$A_{anterior}$: Áreas de drenagem dos trechos anteriores.

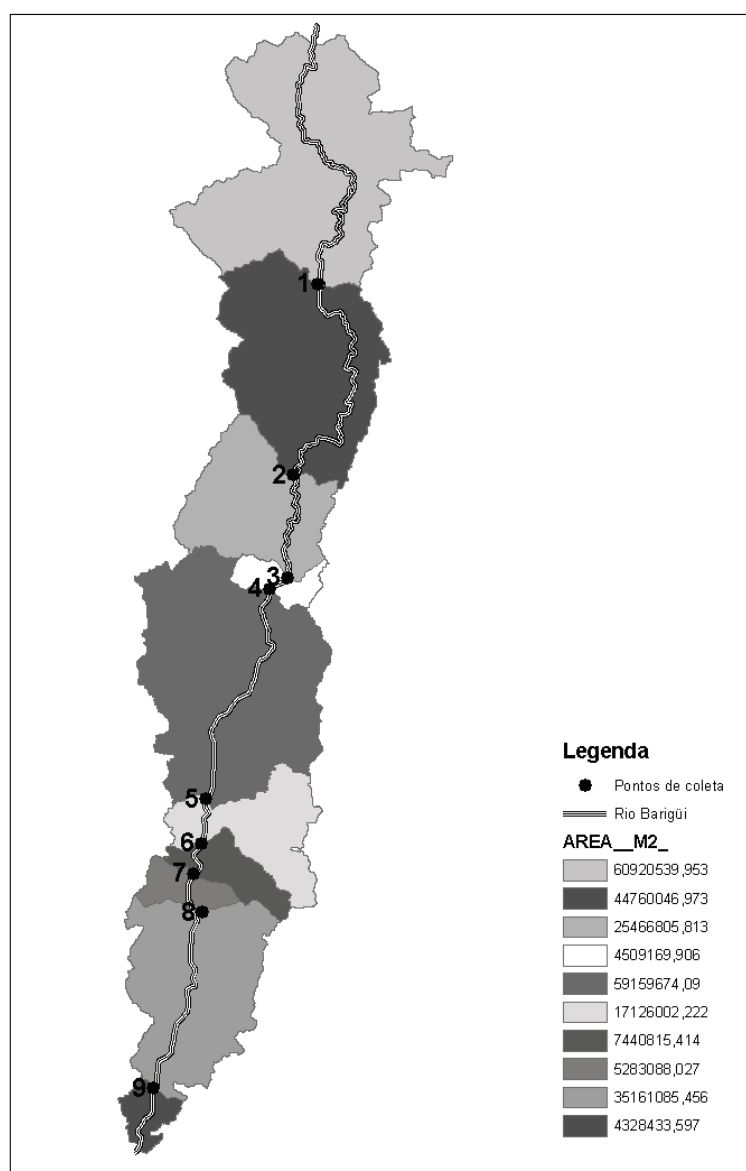


FIGURA 12 - NANOBACIAS CONTRIBUINTES PARA OS PONTOS DE COLETA

5.3.1.2 Carga

Para o cálculo das cargas foram utilizadas apenas as concentrações dos metais: zinco, cromo e níquel, por apresentarem concentrações acima do limite de detecção do aparelho; e também as vazões calculadas pelo método de proporcionalidade de vazões. Sendo elas calculadas através da Equação (2).

$$K_x = C_x \cdot Q_x \quad (2)$$

Sendo :

K_x : Carga no ponto X;

C_x : Concentração no ponto X;

Q_x : Vazão do ponto X.

5.3.2 Análise estatística

Foi realizada análise estatística para verificar a relação dos metais pesados com suas variáveis de influência, através do coeficiente de correlação linear de Pearson (r). Este indica a independência linear existente entre duas variáveis, no caso definido por Lira (2004), como sendo x e y, de acordo com a Equação (3).

$$r = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\left(\sum (x - \bar{x})^2 \right) \left(\sum (y - \bar{y})^2 \right)}} \quad (3)$$

Para a interpretação do coeficiente de regressão linear de Pearson (r), quando igual a 1, indica que existe uma correlação linear perfeita entre as duas variáveis avaliadas, caso o valor de r seja igual a 0 indica a falta de correlação. Para um valor de “r” sendo maior do que zero equivale a uma correlação positiva, indicando que as variáveis são diretamente proporcionais, se o “r” for menor que zero indica que a correlação é negativa, o que equivale que as variáveis apresentam valores inversamente proporcionais.

Para avaliação dos resultados da correlação, foi utilizada a classificação sugerida por Lira (2004), que é utilizada em análises ambientais:

- Se $0,00 < r < \pm 0,30$, existe fraca correlação linear;
- Se $\pm 0,30 < r < \pm 0,60$, existe moderada correlação linear;
- Se $\pm 0,60 < r < \pm 0,90$, existe forte correlação linear;
- Se $\pm 0,90 < r < \pm 1,00$, existe correlação linear muito forte.

5.3.3 Análise espacial e temporal por trechos

Devido às baixas concentrações de metais na água em relação às encontradas no sedimento de fundo, e essas concentrações em sua maioria se apresentar abaixo do limite de detecção do aparelho, a avaliação temporal e espacial foi feita somente para os valores das concentrações encontradas no sedimento de fundo.

A análise espacial foi realizada pela somatória das médias aritméticas simples das concentrações dos pontos de coleta existentes em cada trecho, através da Equação (4). A análise temporal também foi feita através da média aritmética simples de cada campanha de campo, através da Equação (4).

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} \quad (4)$$

Em que:

X : Média dos valores das concentrações;

$x_{1,2,\dots,n}$: Valor das concentrações;

n : Número de amostras.

6 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1 AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES E FONTES POTENCIAIS DE METAIS PESADOS NA BACIA EM ESTUDO

6.1.1 Tipos de Indústrias Presentes na Bacia do Rio Barigüi

O levantamento das indústrias contribuintes à bacia e a verificação da existência de controle por metais em seus efluentes através da tabela do Apêndice 1, apontaram 16 indústrias ativas, potencialmente poluidoras por metais pesados (cromo, cádmio, níquel, chumbo e zinco) na área de estudo.

A descrição das indústrias encontra-se na Tabela 33. Na última coluna desta tabela, são identificados os metais tratados pelas indústrias ao longo do rio Barigüi. Essas informações foram baseadas do banco de dados georreferenciados da SUDERHSA (2002).

Baseado nas informações referentes ao cadastro de usuários das industriais presente na bacia, sabe-se que estas são potenciais fontes de poluição de metais pesados, dentro da bacia do rio Barigüi. Então, procurou-se identificar a quantidade de indústrias potencialmente poluidoras e quais os tipos de metais pesados que estas despejam ao longo do rio.

TABELA 33 - LISTA DE INDÚSTRIAS CONTRIBUENTES PARA O LANÇAMENTO DE METAIS PESADOS NA BACIA DO RIO BARIGÜI

INDÚSTRIA	ANO DE INSTALAÇÃO	ATIVIDADE	km BARIGUI	METAIS CONTROLADOS
Diamantina Fossanese S/A	1975	Fabricação de botão, fivelas, bolsas	21	Cr e Zn
Volvo do Brasil Veículos S/A	1977	Chassis de ônibus e equipamentos de construção	20.85	Cd, Pb, Cr, Ni, Zn e outros
Serralheiria Maringá Ltda	1955	Piso Elevado, estrutura de alumínio	18.5	Zn
Blount Indústria de Correntes Ltda	1979	Correntes, barras, pinhões	17.75	Zn
Brafer Construções Metálicas S/A	1976	Fabricação e montagem de estrutura	16.23	Zn
Ibratec Ind Bras Arfet Tec Ltda	1988	Metalurgia geral, cominação, forja e fundição	14.7	Zn
New Holland Latino Americana Ltda	1975	Equipamentos agrícolas	14.7	Cd, Pb, Cr, Ni, Zn e outros
PLASTIPAR Ind Com Ltda	1975	Portas sanfonadas, dobradiças e acessórios móveis	14.7	Cd, Pb, Cr, Ni, Zn e outros
Trutzschler Indústria e Comércio de Máq. Ltda	1976	Máquinas para sala de abertura e filtros	14.7	Zn
FURUKAWA INDL S/A Prods Elétricos	1977	Cabos para redes, de fibras óticas	13.5	Pb, Zn e Cr
INEPAR S/A Indústria e Construção	1968	Painéis e capacitores	13.5	Zn
LANDIS+GYR Equipamentos de Medição Ltda	1996	Medidor de energia elétrica	13.5	Zn
Robert Bosch Limitada	1978	Sistema de injeção a diesel	13.5	Cd, Pb, Cr, Ni, Zn e outros
Hubner Ind Mecânica Ltda	1987	Fornecimento de blocos, cabeçotes, roscas sem fim	12.7	Cr e Zn
Kvaerner Pulping Ltda		Equipamentos para extração de petróleo	10.8	Zn
Metalúrgica Angelin Ltda		Componente para geladeira	10.8	Zn

Na Tabela 34 são apresentadas as cargas que as indústrias despejam no rio, essas cargas também foram provenientes de dados da SUDERHSA (2002), que por sua vez, baseou-se no cadastro de usuários, elaborado pela Montgomery-Watson em 1999.

TABELA 34 - CARGAS DE METAIS PESADOS

RAZÃO SOCIAL	Município	Destino Final Efluentes	Qefluente (m ³ /mês)	CARGA (kg/mês)				
				Ni	Cd	Pb	Cr total	Zn
Diamantina Fossanese S/A	Curitiba	Córrego	177				0.5	1.5
Volvo do Brasil Veiculos S/A	Curitiba	Rio	5.987	0.3	0.030	0.3	0.3	1.0
Serralheria Maringa Ltda	Curitiba	Fossa	147					1.3
Blount Industria de Correntes Ltda	Curitiba	Rio	140					1.3
Brafer Construcoes Metalicas S/A	Araucaria	Córrego	416					37.1
Ibratec Ind Bras Artef Tec Ltda	Curitiba	Fossa	205					1.8
New Holland Latino Americana Ltda	Curitiba	Rio	2.614	3.2	0.010	0.1	0.1	2.7
Plastipar Ind Com Ltda	Curitiba	GP	8.854	80.0	0.040	0.4	2.9	2.5
Trutzschler Ind Com Maquinas	Curitiba	Fossa	489					0.4
Furukawa Indl S/A Prods Eletricos	Curitiba	Rio	1.775			0.1	0.1	0.7
Inepar S/A Industria e Construcão	Curitiba	Rio	1.848					1.4
Landis & Gyr Inepar S/A.	Curitiba	Fossa	766					0.6
Robert Bosch Limitada	Curitiba	Rio	12.773	0.6	0.064	0.6	0.6	4.0
Hubner Ind Mecanica Ltda	Curitiba	Fossa	507				0.1	4.6
Kvaerner Pulping Ltda	Curitiba	Rio	490					0.4
Metalurgica Angelin Ltda	Curitiba	Fossa	72					0.6

FONTE: Adaptado de SUDERHSA (2002)

NOTA: GP - Galeria Pluvial

6.1.2 Agrotóxicos e tipos de cultura que contêm metais pesados na bacia do rio Barigüi

A área agrícola (cultura permanente e temporária) proveniente do plano de informação georeferenciada da SUDERHSA resultou em 9 km², distribuída principalmente ao norte da, no município de Almirante Tamandaré, e em menor proporção ao sul, nas regiões de Araucária e proximidades. A Tabela 35 apresenta os diversos tipos de culturas dos três municípios que englobam a bacia do rio Barigüi, além da área colhida, da produção, do rendimento médio, e do princípio ativo dos agrotóxicos que contem metais pesados.

Foi elaborada a partir de informações provenientes da SEAB (2007), considerando-se os três municípios ao qual pertence a bacia do rio Barigüi.

TABELA 35 - TIPO DE CULTIVOS DE CADA MUNICÍPIO AO QUAL A BACIA DO RIO BARIGÜI PERTENCE

	MUNICÍPIO	ÁREA COLHIDA(HA)	PRODUÇÃO (T)	RENDIMENTO MÉDIO (kg/ha)	COMPOSTO QUE CONTEM METAL
Alho	Alm.	1	2	2000	Metiran, oxicloreto de cobre, mancozebe
	Tamandaré				
	Curitiba	----	----	----	
	Araucária	1	3	3.000	
Arroz	Alm.	2	3	1500	Mancozebe
	Tamandaré				
	Curitiba	----	----	----	
	Araucária	20	30	1.500	
Batata-inglesa	Alm.	60	823	13717	Mancozebe, Oxicloreto de cobre, Propinebe, Metiran
	Tamandaré				
	Curitiba	----	----	----	
	Araucária	2.580	44.619	17.294	

FONTE: SEAB (2007) Adaptado de - Produção Agrícola Municipal

NOTA: Dados estimados.

Continua. Tabela completa apêndice 4

6.1.3 Sistema viário _ estradas e veículos

Foi apresentado no item 3.3.2.3 da revisão bibliográfica, que o tráfego de veículos influencia na deposição de metais na água, assim como a presença de estradas próximas aos cursos de água. Através dessas informações resolveu-se considerar esse tipo de fonte potencial e elaborar a Tabela 36 que mostra quais as principais ruas e avenidas presentes nas proximidades nos trechos da bacia. Essas informações foram importante pois elas mostram também o número de ruas e/ou estradas presentes em cada trecho.

TABELA 36 - RUAS E AVENIDAS PRÓXIMAS AOS PONTOS DE COLETA

TRECHO	PRINCIPAIS RUAS/ESTRADAS	FONTE	Nº de ruas/estradas
1 e 2	Rodovia dos Mineiros	SUDERHSA	4854
3	Rua Rui Barbosa	PARANACIDADE	279
	Rua Prof. Francisco Bassetti	IPPUC	
4	Av. Juscelino Kubitscheck de Oliveira	IPPUC	5255
	Rua Arthur Martins Franco	IPPUC	
5	Rua Vicente Michelotto	IPPUC	1344
	Br 476 (do Xisto)	IPPUC	

FONTE: Adaptado de SUDERHSA (2002)

NOTA: IPPUC – Instituto de pesquisa e planejamento urbano de Curitiba

6.1.4 Aterros sanitários

Os itens a seguir falam sobre os tipos de aterros. A Tabela 37 mostra os aterros ativos e inativos na bacia do rio Barigüi, informações com relação ao período de atividade e qual o corpo de água esses aterros estão mais próximos, cuja presença pode influenciar as concentrações de metais dentro do rio Barigüi.

TABELA 37 - ATERROS SANITÁRIOS PRESENTES NA BACIA DO RIO BARIGÜI.

ATERRO	VIDA	ÍNCIO	FIM	RIO
Lixão na Vila Cosmos	Desativado	1970	1980	Afl. do rio Barigüi
Lixão na Vila Nori	Desativado	1970	1980	
Lixão do Barigui	Desativado	1960	1970	Afl. do rio Barigüi
Lixão do Pilarzinho	Desativado	1970	1980	Rio Barigüi
Lixão da Santa Quitéria	Desativado	1950	1960	
Lixão do Campo Comprido	Desativado	1950	1960	
Lixão da Fazendinha	Desativado	1950	1960	
Lixão da cidade industrial de Curitiba	Desativado	1984	1986	Rio Barigüi
Aterro de resíduos industriais- CAVO/CTRI	Ativo	1996		
Usina de triagem, compostagem e Aterro de Araucária/ECOLTEC	Desativado	1989	1997	
Aterro da Cachimba	Ativo	1989		

FONTE: SUDERHSA (2002)

Como pode ser visto na Tabela 37, nove lixões estão presentes dentro da bacia, sendo que apenas dois deles estão em atividade. Nota-se que a quantidade de lixões é significativa, mesmo com maioria sem atividade. Lixões desativados podem ser um contaminante dos solos e dos rios, pois muitos deles não possuíam proteção do solo ou tratamento do chorume, e o grau de poluição depende do tempo de atividade do lixão e da quantidade de resíduo depositados neles.

O aterro de maior importância da região metropolitana de Curitiba é o aterro da Cachimba, que está em atividade desde 1989, com a finalidade de receber resíduos sólidos domiciliares, gerados pelo Município de Curitiba e por mais quinze municípios de sua Região Metropolitana.

Nesse aterro o lixiviado é captado através de drenos e conduzido até um desaerador e encaminhado ao tanque de equalização, e posteriormente levado às lagoas anaeróbicas.

6.1.5 Cemitérios Pertencentes à Bacia do Rio Barigüi

Foram levantados no banco de dados da SUDERHSA (2002) cemitérios presentes na bacia do rio Barigüi, que podem estar contribuindo com a emissão dos metais Pb, Zn e Cu. Na Tabela 38 são apresentados os cemitérios com suas coordenadas.

TABELA 38 - CEMITÉRIOS DA BACIA DO RIO BARIGÜI

IDENTIFICAÇÃO	ESCALA	COORDENADAS
Cemitério s/nome	1:10000	672061/ 7199591
Cemitério s/nome	1:20000	672915/ 719086
Cemitério s/nome	1: 20000	666935/ 7189704
Cemitério s/nome	1: 20000	667606/ 7189521
Cemitério s/nome	1: 20000	669742/7187507
Cemitério s/nome	1: 20000	665714/ 7186287
Cemitério s/nome	1: 20000	668827/ 7180184

FONTE: Base de dados da SUDERHSA (2002)

6.1.6 Tipos de Solos

As classes de solo encontradas na bacia do rio Barigüi, assim como os metais que estão presentes em sua composição, são apresentadas no Apêndice 6, cujo resumo pode ser visto na Tabela 39. A Figura 13 mostra quais metais estão presentes em cada trecho da bacia.

TABELA 39 - SOLO CONTIDOS NA BACIA DO RIO BARIGÜI

CLASSE DE SOLO	CARACTERÍSTICAS	COMPOSIÇÃO	FONTE DE METAL	OBSERVAÇÕES
Lva5	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO ÁLICO podzólico A moderado textura argilosa fase floresta subtropical perenifólia relevo ondulado.	Argilas (caulinita) com óxidos de ferro	cu, pb, zn	Pobre em nutrientes. Agricultores utilizam corretivos de acidez (rocha calcária moída)
Lva6	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO ÁLICO pouco profundo A proeminente textura argilosa fase floresta subtropical perenifólia relevo suave ondulado e ondulado.	Argilas (caulinita) com óxidos de ferro	cu, pb, zn	Pobre em nutrientes. Agricultores utilizam corretivos d e acidez (rocha calcária moída)

FONTE: Adaptada de FILL e SANTOS (2002); LEPSCH (2002)

NOTA: Continua. Tabela completa no apêndice 6

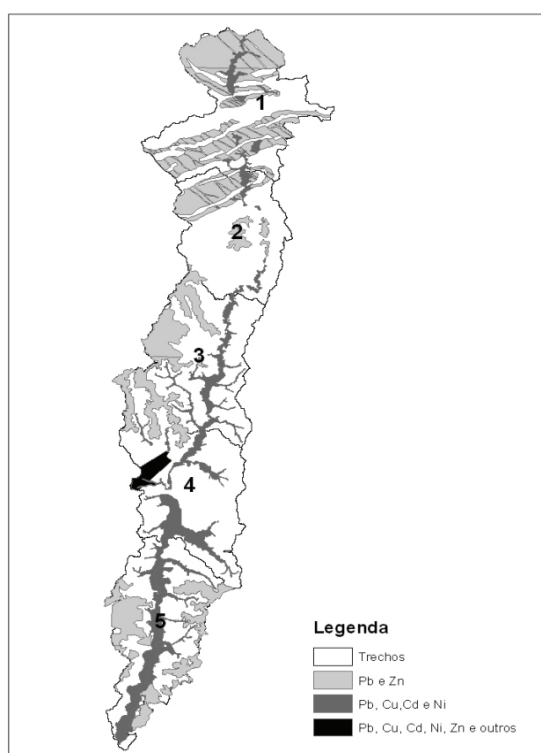


FIGURA 13 - METAIS PRESENTES NOS SOLOS DO RIO BARIGÜI

FONTE: Dados obtidos pela SUDERHSA (2002)

6.1.6.1 Fontes potenciais por trechos

A Tabela 40 resume as fontes potenciais de metais pesados que poderiam atingir o rio Barigüi, em cada um dos cinco trechos definidos na metodologia, e uma ilustração espacial dessas fontes pode ser vista na Figura 14.

TABELA 40 - FONTES POTENCIAIS DE METAIS POR TRECHO

TRECHO	FONTES	DESCRIÇÃO	SITUAÇÃO (nº/Área)
1	Indústrias	Número de indústrias com presença de metal no efluente	0
	Aterros	Número de aterros ativos	0
		Número de aterros desativados	0
	Cemitérios	Número de cemitérios	1
	Área Agrícola	Área em Km ² de Cultura Permanente	0,11
		Área em Km ² de Cultura Temporária	3,48
	Redes de esgoto	Número de lançamento in natura	0
		Número de estação de tratamento	0
	Sistema viário	Número de ruas e/ou estradas	1759
	Solos	Área em Km ² de solo com conteúdo de metal	248,35
2	Indústrias	Número de indústrias com presença de metal no efluente	0
	Aterros	Número de aterros ativos	0
		Número de aterros desativados	0
	Cemitérios	Número de cemitérios	0
	Área Agrícola	Área em Km ² de Cultura Permanente	0,004
		Área em Km ² de Cultura Temporária	4,97
	Redes de esgoto	Número de lançamento in natura	0
		Número de estação de tratamento	0
	Sistema viário	Número de ruas e/ou estradas	3095
	Solos	Área em Km ² de solo com conteúdo de metal	54,08
3	Indústrias	Número de indústrias com presença de metal no efluente	0
	Aterros	Número de aterros ativos	0
		Número de aterros desativados	4
	Cemitérios	Número de cemitérios	2
	Área Agrícola	Área em Km ² de Cultura Permanente	0
		Área em Km ² de Cultura Temporária	0,26
	Redes de esgoto	Número de lançamento in natura	29
		Número de estação de tratamento	8
	Sistema viário	Número de ruas e/ou estradas	4279
	Solos	Área em Km ² de solo com conteúdo de metal	25,84
4	Indústrias	Número de indústrias com presença de metal no efluente	4
	Aterros	Número de aterros ativos	1
		Número de aterros desativados	3
	Cemitérios	Número de cemitérios	1
	Área Agrícola	Área em Km ² de Cultura Permanente	0,039
		Área em Km ² de Cultura Temporária	0,58
	Redes de esgoto	Número de lançamento in natura	55
		Número de estação de tratamento	34
	Sistema viário	Número de ruas e/ou estradas	5255
	Solos	Área em Km ² de solo com conteúdo de metal	15,01
5	Indústrias	Número de indústrias com presença de metal no efluente	5
	Aterros	Número de aterros ativos	1
		Número de aterros desativados	1
	Cemitérios	Número de cemitérios	0
	Área Agrícola	Área em Km ² de Cultura Permanente	0
		Área em Km ² de Cultura Temporária	3,38
	Redes de esgoto	Número de lançamento in natura	0
		Número de estação de tratamento	0
	Sistema viário	Número de ruas e/ou estradas	1344
	Solos	Área em Km ² de solo com conteúdo de metal	270,33

6.2 DADOS COLETADOS

6.2.1 Concentrações e Carga de Metais Pesados na água do Rio Barigüi

Os resultados das determinações de metais na água estão apresentados na Tabela 41. Na água, a maioria das concentrações de metais pesados se apresentaram abaixo dos limites de detecção do aparelho, com algumas exceções:

- Zinco foi o metal que foi detectado em maior concentração. A partir do km 16, ele sempre apresentou acima do limite de detecção do método, exceto na segunda coleta. No entanto, acima do limite estabelecido pela resolução CONAMA 357/05 em relação à classe de enquadramento do rio Barigüi, somente em maio/2007 (3ª Coleta) e no último ponto monitorado;
- Cromo foi detectado na quarta coleta (Julho/07) e nos cinco pontos amostrados na campanha. Embora todos dentro dos limites da resolução do CONAMA 357/05, nota-se de que desde o km 51 do rio, este metal foi detectado, ao contrário do zinco que somente a partir do km 16;
- Níquel foi detectado somente na primeira campanha e no último ponto (km 3), quase na foz do rio Barigüi.

O alto valor determinado na concentração de Zinco no mês de maio/2007 sugere lançamento no rio na ocasião da coleta.

TABELA 41 - CONCENTRAÇÕES DE METAIS NA ÁGUA (mg/L)

	01	02	03	04	05	06	07	08	09
1ª Coleta	Cd				<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
	Cr				< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
	Ni				< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,05
	Pb				< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
	Zn				0,06	0,2	0,15	0,17	0,11
2ª Coleta	Cd	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005				<0,005
	Cr	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01				<0,01
	Ni	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05				<0,05
	Pb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01				<0,01
	Zn	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01				<0,01
3ª Coleta	Cd	<0,005	<0,005		<0,005	<0,005			<0,005
	Cr	<0,01	<0,01		<0,01	<0,01			<0,01
	Ni	<0,05	<0,05		<0,05	<0,05			<0,05
	Pb	<0,01	<0,01		<0,01	<0,01			<0,01
	Zn	<0,01	<0,01		<0,01	0,05			12
4ª Coleta	Cd	<0,005	<0,005		<0,005	<0,005			<0,005
	Cr	0,02	0,03		0,03	0,03			0,03
	Ni	<0,05	<0,05		<0,05	<0,05			<0,05
	Pb	<0,01	<0,01		<0,01	<0,01			<0,01
	Zn	<0,01	<0,01		<0,01	0,15			0,04
5ª Coleta	Cd	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005				<0,005
	Cr	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01				<0,01
	Ni	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05				<0,05
	Pb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01				<0,01
	Zn	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01				0,05

6.2.2 Observações no sedimento de fundo

As Figura 15 a Figura 19 apresentam os resultados das análises dos metais nos sedimentos de fundo. Ressalta-se que a determinação dos metais no sedimento para a primeira coleta foi realizada na amostra úmida, pois é um procedimento padrão do laboratório no qual as análises foram realizadas. Enquanto as demais campanhas foram realizadas em amostras secas. Isso resultou que na primeira campanha, as concentrações foram bem abaixo das observadas nas demais, o que não permite uma análise e comparação desta campanha.

Na Figura 15 pode-se observar que os valores das concentrações de cádmio estavam abaixo do limite de detecção do aparelho (L.D.A), com exceção da terceira campanha, porém todos os valores observados se enquadram abaixo dos limites estabelecidos pela resolução CONAMA 344/04 (limite de 0,6 mg/kg) e do valor orientador para solos da CETESB (referência de qualidade < 0,5 mg/kg).

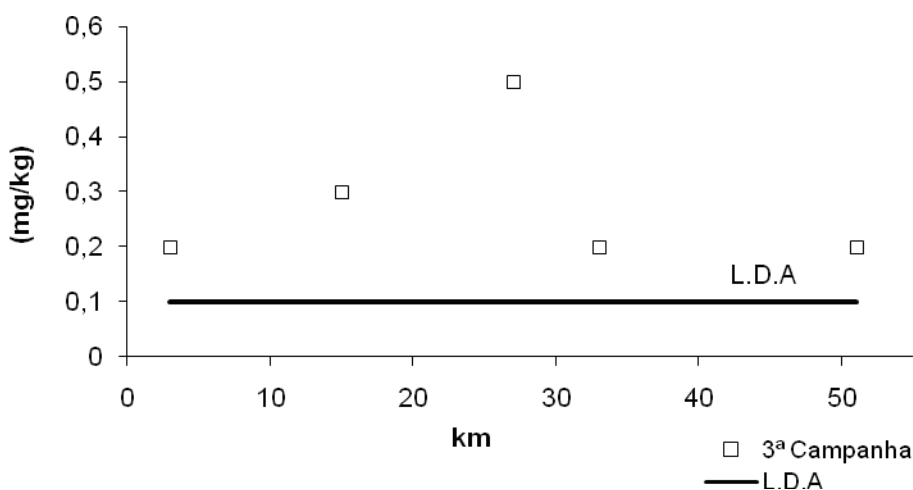


FIGURA 15 - RESULTADOS DAS CONCENTRAÇÕES DE CÁDMIO NA ANÁLISE NO SEDIMENTO DO FUNDO RIO BARIGÜI.

Para o chumbo, as concentrações em todas as campanhas estiveram acima do limite de detecção do método e abaixo do limite estabelecido pelo CONAMA 344/04, que é de 35 mg/kg. Porém alguns pontos ficaram acima do valor de referência de qualidade da CETESB (2005) de 17 mg/kg, sendo observado principalmente nos pontos localizados nos Km 27, 17 e 3 do rio Barigüi (Figura 16).

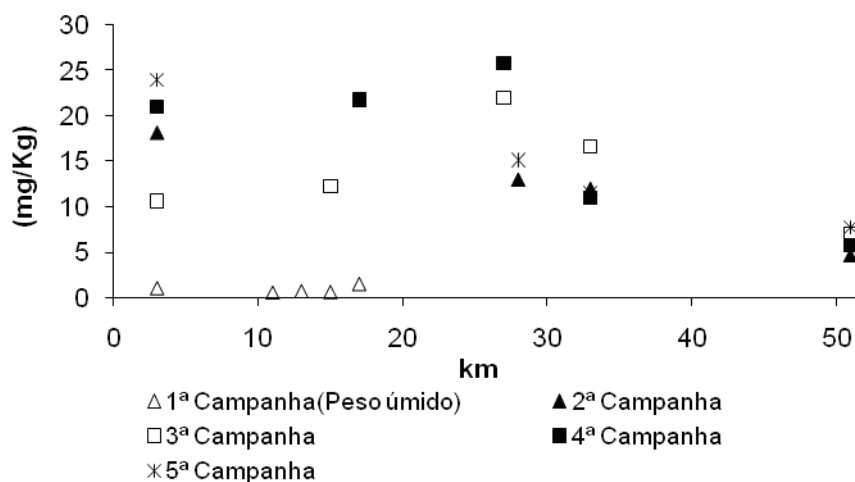


FIGURA 16 - RESULTADOS DAS CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO NA ANÁLISE NO SEDIMENTO DO FUNDO RIO BARIGÜI.

O cromo no sedimento de fundo (Figura 17) teve um comportamento de baixas concentrações a montante, aumentando significativamente entre os km 35 e 25 com leve redução no km 15, mas podendo considerar que se manteve nos

mesmos níveis até sua foz. Comportamento diferenciado somente para a campanha 3 onde, a queda foi significativa nos dois últimos pontos amostrados.

Quanto aos valores observados, estes se mantiveram dentro dos limites estabelecidos pela resolução CONAMA 344/04, exceto no ponto localizado no km 33, da terceira campanha, e a partir do ponto 2 (km 33) da quinta campanha. Estes apresentaram valores fora do limite estabelecido pelo CONAMA 344/04 de 37,3 mg/kg. Estes valores podem ter se apresentado elevado devido a presença de materiais que liberaram Cromo no momento da coleta de água e sedimento, como por exemplo lata de tintas e outros.

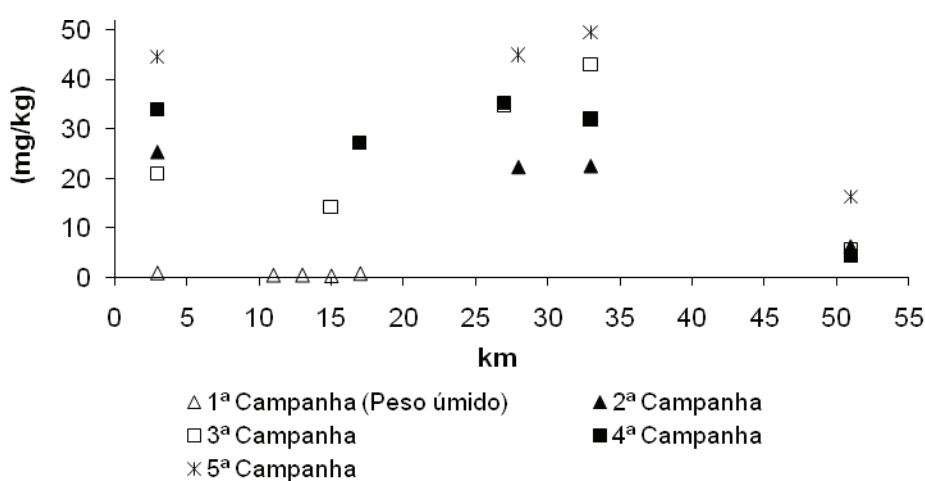


FIGURA 17 - RESULTADOS DAS CONCENTRAÇÕES DE CROMO NA ANÁLISE NO SEDIMENTO DO FUNDO RIO BARIGÜI.

Na Figura 18 são apresentados os valores observados de níquel no sedimento. Nota-se um padrão crescente de concentração da nascente para a foz, apresentando somente no primeiro ponto concentrações mais baixas. Um comportamento diferenciado foi observado na campanha 3, onde ocorre uma queda significativa da concentração no km 15. Quanto ao limite estabelecido pela resolução CONAMA 344/04 de 18 mg/kg, de todos os pontos coletados nas campanhas de campo, apenas o ponto da ponte da cachimba, na quarta campanha, apresentou valor igual ao limite estabelecido.

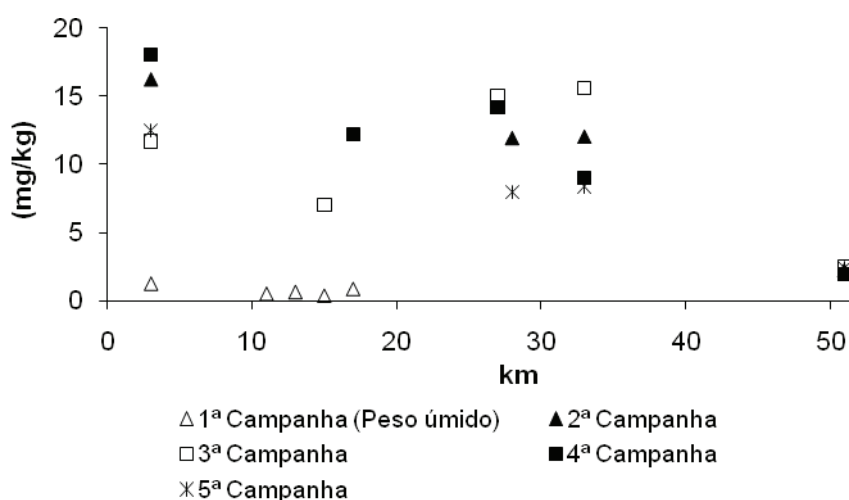


FIGURA 18 - RESULTADOS DAS CONCENTRAÇÕES DE NÍQUEL NA ANÁLISE NO SEDIMENTO DO FUNDO RIO BARIGÜI

Para a concentração do zinco (Figura 19), também houve um comportamento de concentrações crescente em direção a foz do rio, com exceção da campanha 4. Nessa campanha, no km 17 (ponto localizado na Rua Juscelino Kubitschek, na CIC) os níveis de zinco se elevaram quase dez vezes acima do permitido pela legislação (sendo esses valores ao nível de intervenção estabelecida pela CETESB e fora dos padrões estabelecidos pela lei nº 7.671/91, e voltaram a cair.

A partir do km 17, os níveis de zinco se apresentaram fora da resolução em todas as campanhas, ou seja, acima do valor máximo da resolução CONAMA 344/05 de 123 mg/kg.

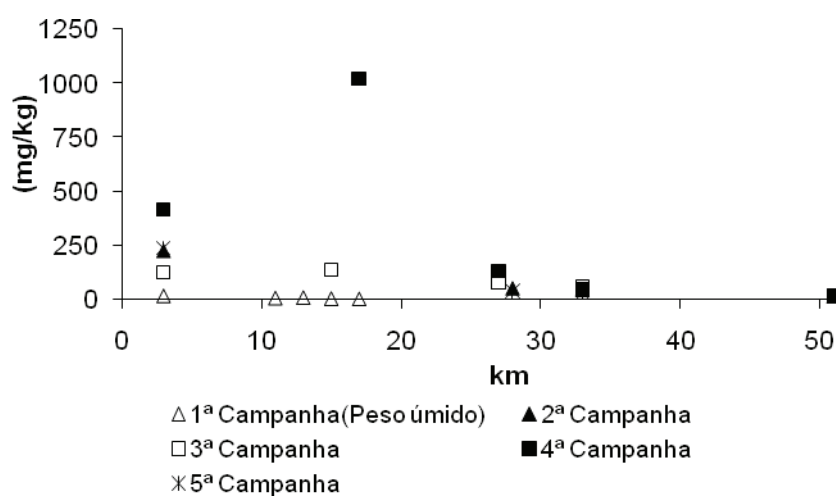


FIGURA 19 - RESULTADOS DAS CONCENTRAÇÕES DE ZINCO NA ANÁLISE NO SEDIMENTO DO FUNDO RIO BARIGÜI.

De maneira geral, nota-se um aumento de metais no sedimento de montante para jusante, ou seja, chumbo de 4,6 (km 51) para 24 mg/kg (km 3); cromo de 4,4 para 44,5 mg/kg; níquel de 2,0 para 16,2 e zinco de 12,5 para 240 mg/kg. Somente cádmio esteve abaixo do limite de detecção do aparelho em todos os pontos amostrados, exceto na terceira campanha.

Foi observado um padrão similar no comportamento da maioria dos metais monitorados na terceira e quarta coleta, as concentrações dos metais aumentaram no sedimento no trecho km 35 ao km 25, com queda no ponto seguinte e posterior aumento no último ponto amostrado. O Zinco não seguiu esse padrão. Este apresentou um padrão crescente de concentração da nascente para foz do rio, tendo comportamento diferenciado na quarta coleta, onde com concentrações bastante superiores às outras campanhas, apresentou queda de concentração no último ponto.

Embora as indústrias identificadas nos estudos anteriores e no cadastro da SUDERHSA se localizem a jusante do ponto 04, verifica-se aumento na contaminação do sedimento já a montante. No km 33, com exceção do zinco, todos os metais analisados já apresentam concentrações maiores. Uma explicação para este fato, pode ser devido a outros tipos de fontes de metais, tais como presença de estradas, proximidade com áreas agrícolas e disposição inadequada de resíduos nas margens do rio, os quais foram observados durante as campanhas: pneus, rejeitos domésticos, latas de tintas, dentre outros.

6.2.3 Cargas de metais na água do rio Barigüi

6.2.3.1 Vazão

A vazão foi calculada através da Equação (1) e os resultados podem ser observados na Figura 20. Considerando o km 3; a maior vazão no período de monitoramento atingiu o valor de 3,74 m³/s em novembro de 2007, e a mínima de 0,31 m³/s (julho/2007) no ponto de Almirante Tamandaré.

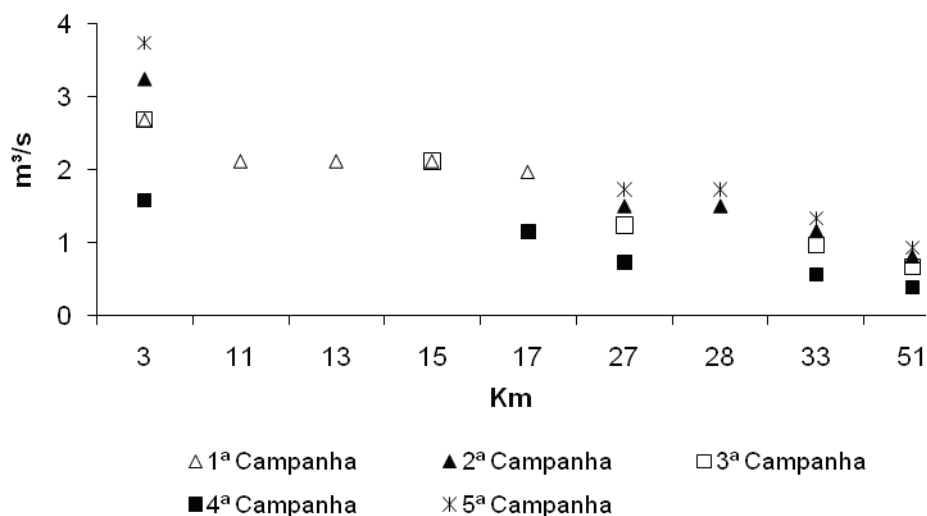


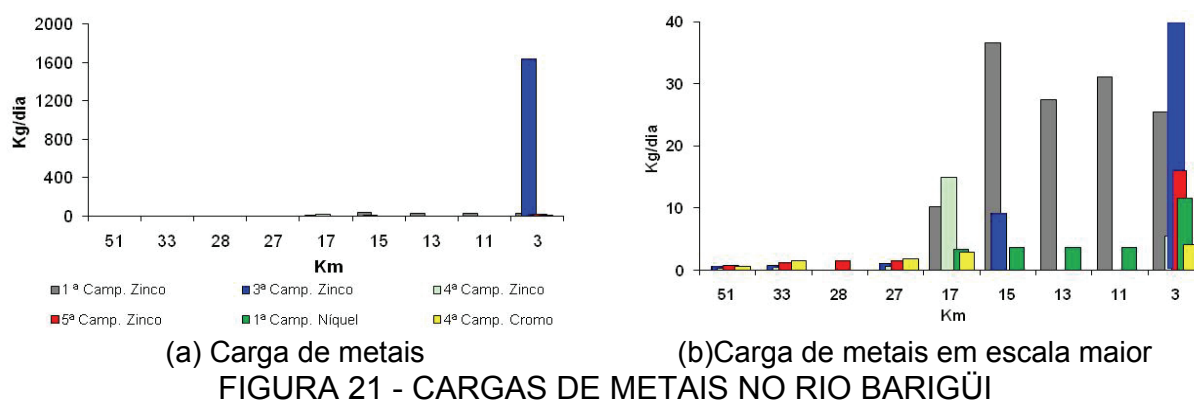
FIGURA 20 - VAZÕES NOS PONTOS DE COLETA, EM TODAS AS CAMPANHAS

6.2.3.2 Cargas observadas

As cargas de metais foram calculadas de acordo com a equação (2), que dependem das vazões e das concentrações de metais na água. Portanto, foram calculadas as cargas apenas quando os metais apresentaram concentrações com valores acima do limite de detecção do aparelho:

- Primeira campanha: zinco e níquel;
- Terceira campanha: zinco;
- Quarta campanha: cromo e zinco;
- Quinta campanha: zinco.

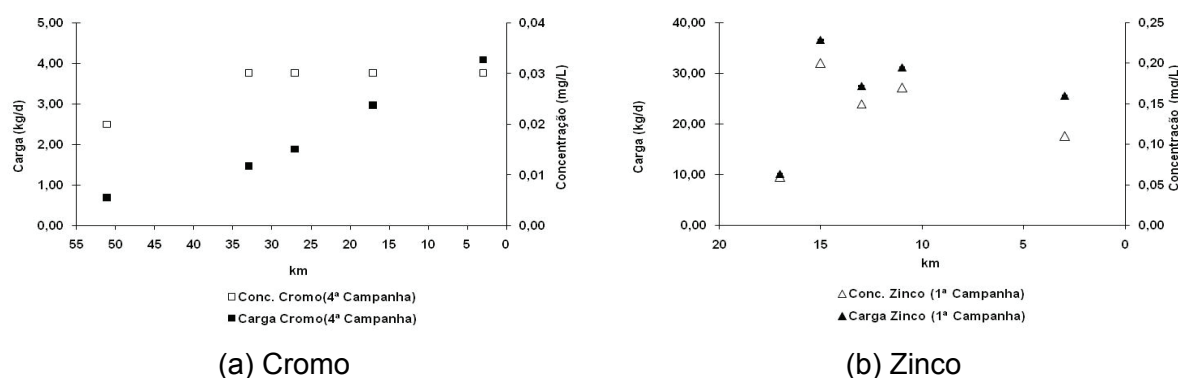
Essas cargas podem ser observadas na Figura 21. Na Figura 21a, destaca-se a carga de zinco na terceira campanha, que apresentou valor elevado de aproximadamente 1700 kg/dia. O Restante das cargas se apresentaram abaixo de 40 kg/d, conforme pode ser visto na Figura 21b.



Mediante os valores das cargas de metais pôde-se comparar as cargas com as concentrações apenas para o zinco e cromo. Pois esse dois metais foram os que apresentaram número de amostras considerável para se fazer uma comparação.

Nota-se na Figura 22a que a carga de cromo aumentou na quarta coleta, de acordo com a aproximação da foz. As concentrações aumentaram nos primeiros quilômetros, porém se estabilizou nos pontos subseqüentes.

Na Figura 22b pode-se observar que as cargas acompanham o aumento ou o decréscimo da concentração de zinco.



6.2.4 Parâmetros que influenciam a permanência de metais na água e no sedimento de fundo

6.2.4.1 pH

Como observado no item 3.4.1, pH baixo ajuda na solubilização dos metais pesados estudados. Nas datas monitoradas, o pH variou entre os valores de 5,8 a 8,3, sendo o Km 3 o ponto mais susceptível à diluição dos metais, onde foi

encontrado pH de 5,8. Seria necessário um monitoramento mais contínuo para verificar se o pH chega a atingir valores mais baixos a ponto de permitir liberação dos metais do sedimento à coluna de água. A Figura 23 mostra os valores de pH para todos os locais estudados.

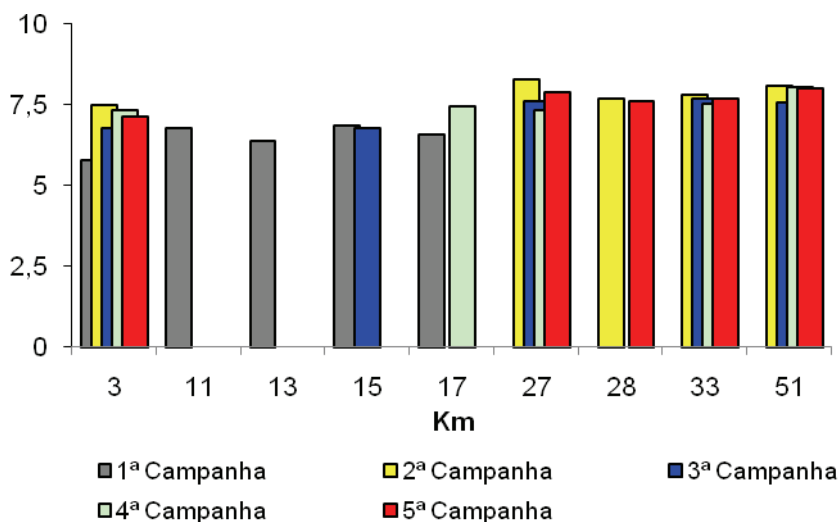


FIGURA 23 - pH OBSERVADO NAS COLETAS DE CAMPO

6.2.4.2 Oxigênio Dissolvido

Na Figura 24, observa-se a variação da medida de oxigênio dissolvido ao longo do rio, no qual o ponto mais oxigenado, com melhor qualidade da água, encontra-se no km 51 com máximo valor encontrado em 8,75 mg/l. Segundo UNESCO, WHO e UNEP (1992) águas doces que não são poluídas, no nível do mar, o oxigênio dissolvido varia de 15 mg/L (à 0 °C) a 8 mg/L (25°C).

Nota-se dois trechos característicos de OD, onde concentrações mais altas estão a montante do km 17 e mais baixas a jusante deste. O ponto que apresentou pouca oxigenação foi o ponto localizado no km 3 (ponte da Cachimba), onde obteve-se baixo valores na medida do oxigênio dissolvido, como o observado na quarta campanha, com concentração de 0,4 mg/L. Em condição de baixas concentrações de oxigênio, como mencionado anteriormente, podem ajudar na solubilização de metais do sedimento para a água.

Um ponto bastante oxigenado está localizado no ponto do km 27 (Parque Barigüi), o qual na segunda campanha apresentou o maior valor de oxigênio dissolvido, assim como na quinta campanha. Essa grande aeração pode ser devido

ao fato do funcionamento de uma obra de dragagem no lago Barigüi no momento das coletas de água e sedimento.

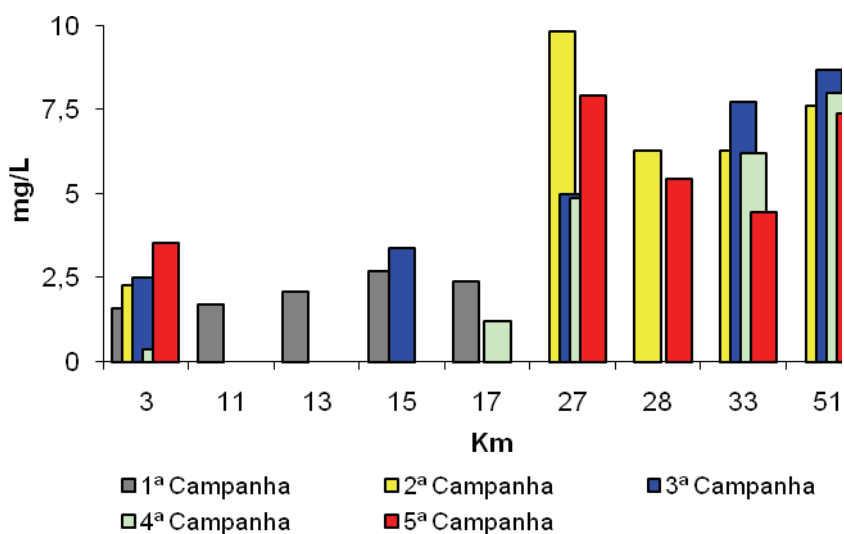


FIGURA 24 - OXIGÊNIO DISSOLVIDO MEDIDOS NAS COLETAS DE CAMPO

6.2.4.3 Sólidos

As substâncias tóxicas estão fortemente associadas com sólidos suspensos, pois as mesmas tendem a serem adsorvidas pelos sólidos e com eles serem transportados.

A Figura 25 mostra a variação dos sólidos encontrados ao longo do rio Barigüi. Observa-se uma variação na concentração de sólidos de uma campanha para outra, entretanto, a terceira coleta de água apresentou valores de sólidos totais mais elevados que na segunda coleta. Sendo que, o ponto do km 3, quase na foz do rio Barigüi, foi o local que apresentou maior concentração de sólidos em ambas as coletas. Nota-se também que grande parte dos sólidos encontrados está na forma dissolvida, enquanto os sólidos suspensos apresentam pequenos valores, mas que podem ser significativos em relação à sorção dos metais na água e seu transporte.

A soma dos valores dos sólidos suspensos totais como os sólidos dissolvidos totais resulta nos sólidos totais, na Figura 25a, pode-se observar que na segunda coleta o valor dos sólidos suspensos totais foi bem inferior ao valor dos sólidos dissolvidos totais. Os pontos 01 e 09 (km 51, e no km 3) foram os que apresentaram maiores valores de sólidos dissolvidos totais.

Na terceira campanha houve pouca variação na concentração de sólidos dissolvidos totais entre os pontos dos quilômetros 51, 27 e 15, e também variaram pouco os valores da concentração entre os quilômetros 33 e 3.

Na quarta campanha o ponto que apresentou maior concentração de sólidos suspensos foi o localizado no km 17 (na Ponte da Rua Juscelino Kubitscheck)

Para a quinta campanha o maior valor da concentração de sólidos dissolvidos totais foi constatado no ponto da ponte da Cachimba e de Sólidos suspensos totais na entrada do Parque Barigüi (km 27).

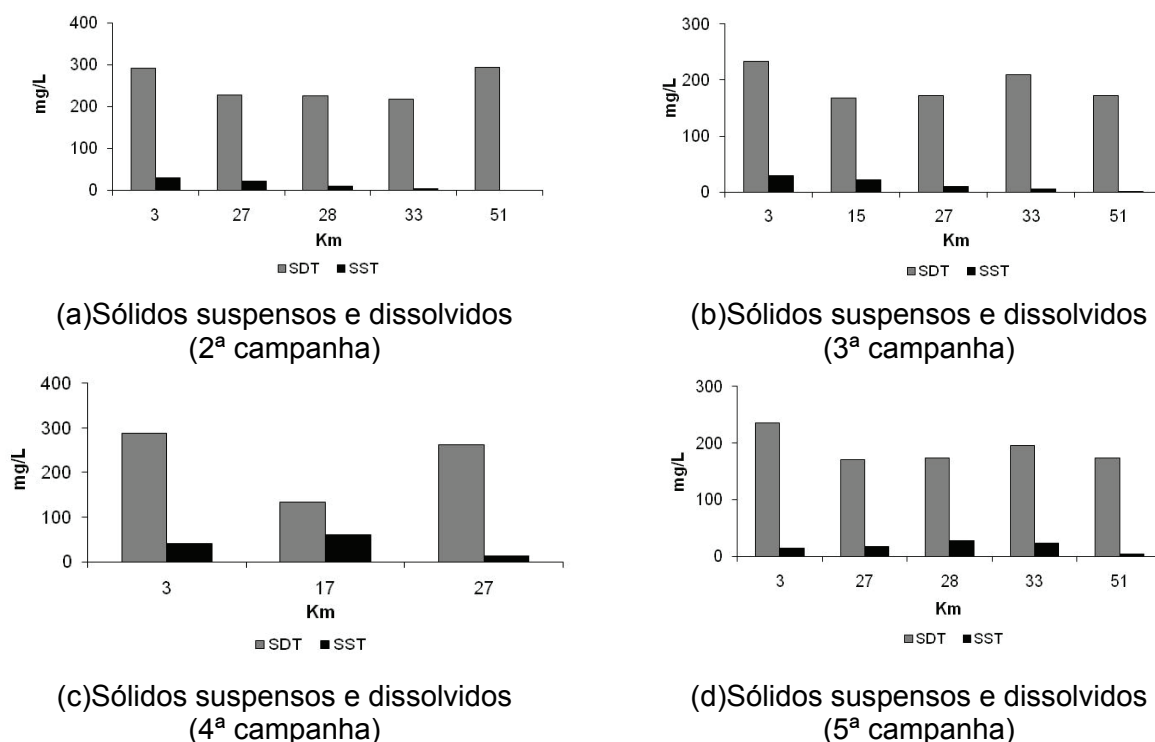


FIGURA 25 - CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS E DISSOLVIDOS
6.2.4.4 Condutividade elétrica da água

Entre todos os pontos de medição, os coletados na quarta campanha foram os que apresentaram maiores valores de condutividade elétrica na água, seguindo pelos valores encontrados na segunda campanha. Pode-se observar na quinta campanha que em todos os pontos, os valores da condutividade foram menores que das campanhas anteriores, isso pode ser em decorrência da menor quantidade de sólidos presentes na água coletada (Figura 26).

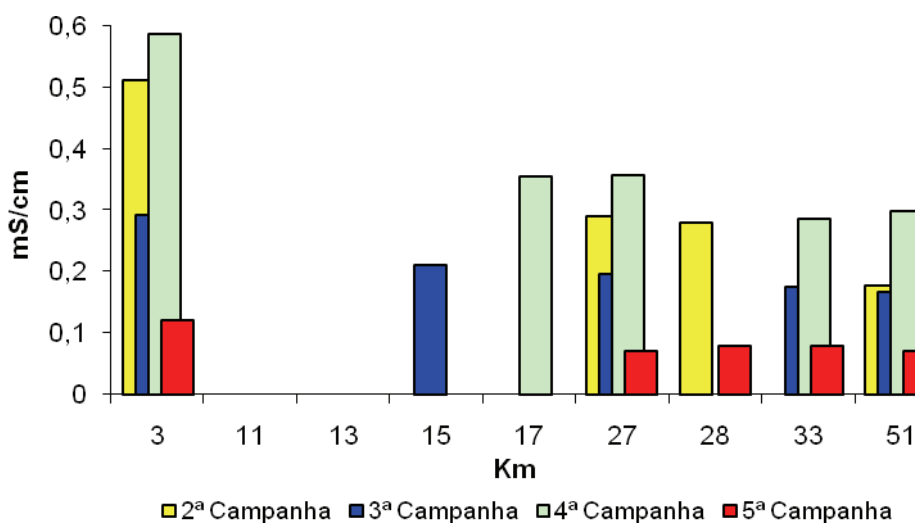


FIGURA 26 - VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE, AO LONGO DO RIO BARIGÜI

Os sólidos podem servir como meio propagante da corrente elétrica, e a condutividade elétrica da água estão diretamente ligadas ao meio de propagação.

Então quanto maior a corrente elétrica existe um meio propagante, e os metais podem se aderir aos sólidos que servem para a propagação da corrente elétrica.

6.2.4.5 Turbidez

Os valores medidos de turbidez para os pontos monitorados nas campanhas estão mostrados na Figura 27 e esses valores comparados com os sólidos suspensos são apresentados na Figura 35. Pode-se observar que os valores da turbidez no primeiro ponto de coleta (km 51), foram baixos em todas as campanhas, e o ponto com maior valor medido de turbidez foi o ponto nove, que fica localizado no km 3 na ponte da cachimba, com valores de 32 NTU na quarta e quinta campanha.

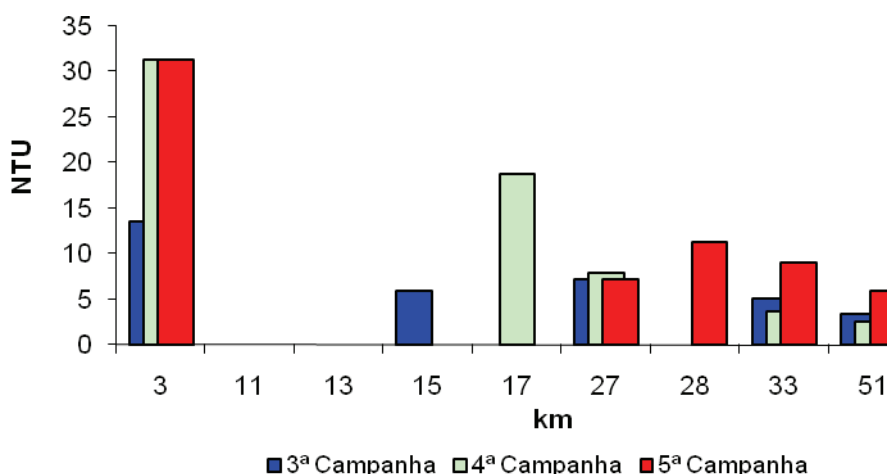


FIGURA 27 - TURBIDEZ

6.2.4.6 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio(DQO)

Para obtenção dos valores da DBO e da DQO apenas a segunda e quinta campanhas foram consideradas, devido a problemas na determinação em laboratório. Na Figura 28 pode-se observar que as concentrações da DBO e da DQO foram aumentando de acordo com proximidade da foz do rio. No ponto localizado no Km 3, a DQO apresentou-se três vezes maior que a DBO, isso demonstra que há presença de matéria orgânica refratária.

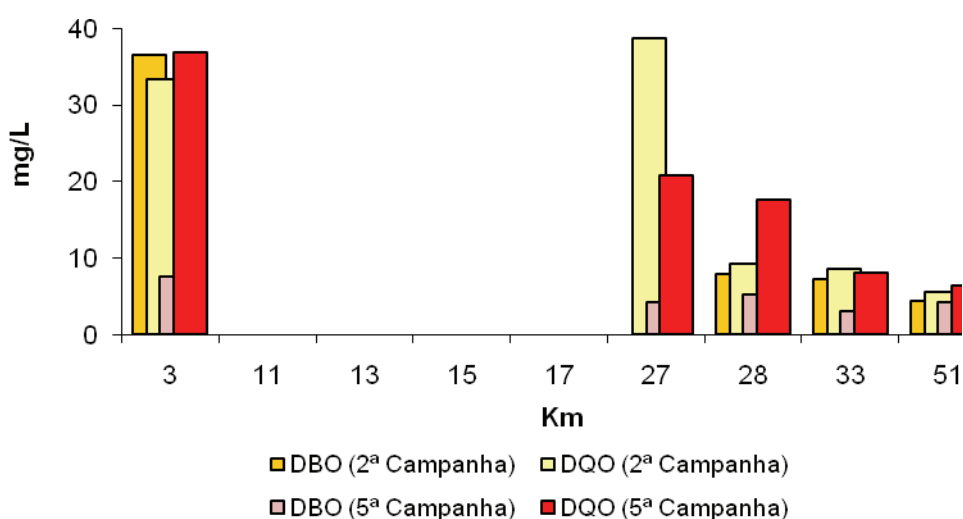


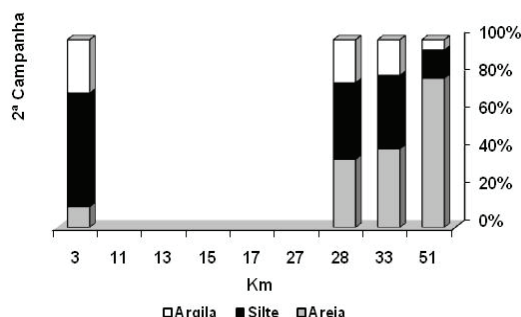
FIGURA 28 - DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO E DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

6.2.4.7 Granulometria do Sedimento de Fundo

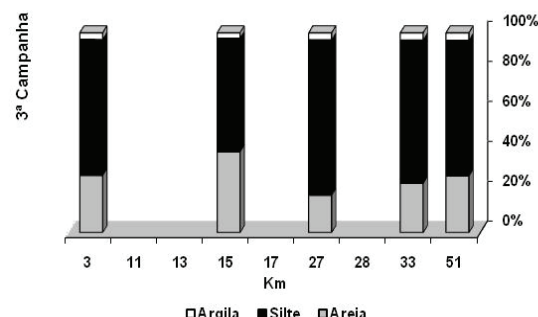
A granulometria pode influenciar na concentração de metal na água, pois os metais podem se adsorver na areia, no silte ou na argila. A granulometria também pode influenciar na infiltração de compostos que tem em sua composição metais, pois quanto mais arenoso o solo maior facilidade de infiltração, podendo assim atingir os lençóis freáticos.

A Figura 29 mostra os resultados granulométricos para cada ponto de coleta do rio Barigüi, nas quatro últimas campanhas.

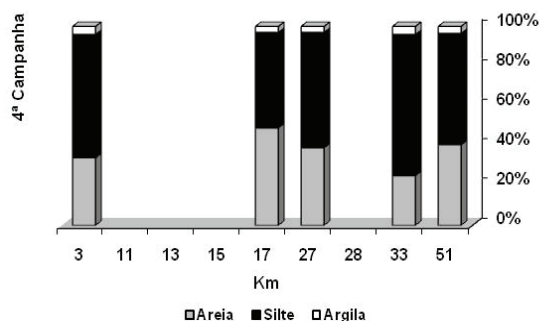
O Silte se apresenta com maior percentual em todos os pontos, com algumas poucas exceções. Nas três ultimas coletas, a porcentagem de argila se apresenta em pequena porcentagem variando de 2 a 4% do total do solo para todos os pontos de coleta, enquanto que na 2ª campanha essa porcentagem é maior, variando de 5,5 a 28%. Assim como para o silte, houve uma pequena variação da terceira (Figura 29b) para quarta coleta (Figura 29c), o mesmo ocorreu para o percentual de areia, porém ambas diferindo da segunda coleta (Figura 29a).



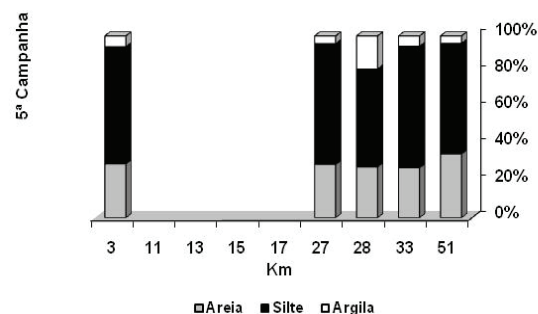
(a) Resultado granulométrico da segunda coleta



(b) Resultado granulométrico da terceira coleta



(c) Resultado granulométrico da quarta coleta



(d) Resultado granulométrico da quinta coleta

FIGURA 29 - RESULTADOS GRANULOMÉTRICOS

6.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para uma análise estatística é relevante o número amostral, no entanto, principalmente relacionados às concentrações de metais na água, o número amostral foi pequeno. Isso gera incerteza na conclusão das correlações.

Apenas o zinco e o cromo apresentaram valores acima do limite de detecção do aparelho, o que fez possível um cálculo da correlação linear entre outras variáveis. Para o zinco, mais dados estavam disponíveis (com exceção somente da segunda campanha), sendo utilizados de 4 a 10 amostras, dependendo da variável correlacionada. Para o cromo, somente dados da quarta campanha foram utilizados, totalizando 5 amostras. Vale ressaltar que o Níquel apresentou somente um valor acima do limite de detecção, portanto, não foi conduzida a análise estatística para esse metal.

O zinco e o pH apresentaram uma correlação pouco significativa, pois o coeficiente de Pearson foi de aproximadamente zero, esse resultado pode ser devido a poucos dados significativos. Isso também ocorreu para todas as outras variáveis correlacionadas com zinco, cujos valores da correlação foram considerados muito fracos.

As correlações do cromo com algumas variáveis mostra que entre o cromo e o oxigênio dissolvido resultou em um coeficiente r de valor $-0,66$, o que pode significar uma forte correlação, segundo classificação sugerida por Lira (2004), onde seus valores são inversamente proporcionais.

A concentração do cromo em relação ao pH apresentou uma correlação muito forte, como $r = -0,92$, o que pode significar que o pH pode ser um dos fatores de liberação de cromo para água, assim como baixas concentrações de OD, justificando os valores de cromo encontrados na água do rio Barigüi.

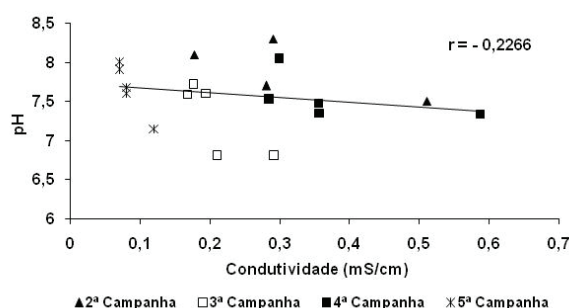
Já a correlação entre cromo e a turbidez, observa-se um valor de $r = 0,47$, o que pode ser considerada uma correlação moderada, onde seus valores são diretamente proporcionais.

Em relação a condutividade elétrica e aos sólidos suspensos, o cromo apresentou uma fraca correlação linear, isso pode ser devido a pequena concentração de sólidos no momentos das coletas de água.

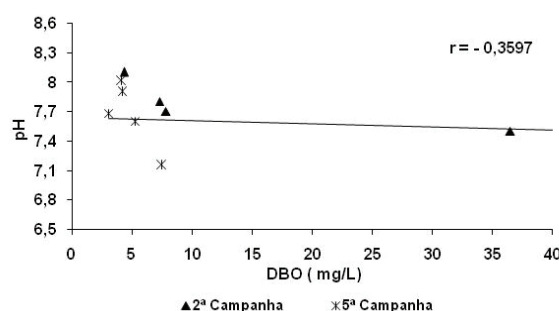
Já em relação a vazão, o cromo apresentou uma correlação moderada e diretamente proporcional.

O pH correlacionou-se com a condutividade e com a DBO, apresentando coeficientes r de -0,22 e -0,35, respectivamente, o que indica fraca correlação entre essas variáveis. O pH teve uma correlação fortemente positiva com oxigênio dissolvido ($r = 0,75$), como pode ser observado na Figura 30c.

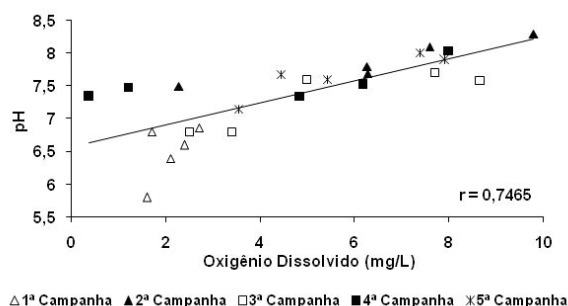
O motivo da correlação linear da condutividade com o pH ter dado negativa pode ser pelo fato de que, nos dias de maior temperatura, há maior atividade microbológica (decomposição), reduzindo o pH e aumentando a condutividade (VILLA, 2005).



(a) Correlação pH e Condutividade



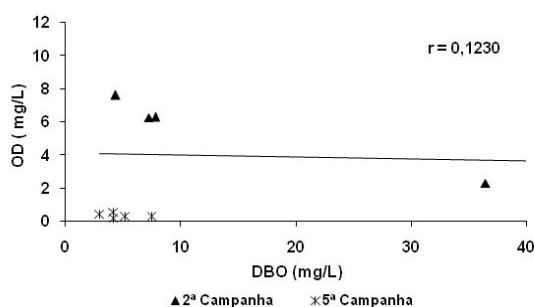
(b) Correlação pH e DBO



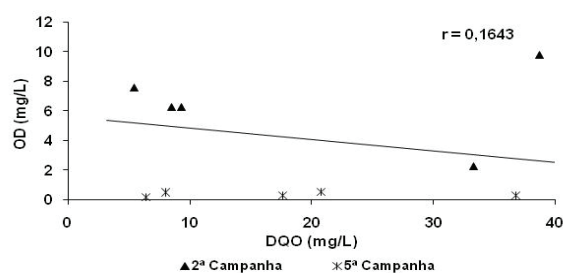
(c) Correlação pH e OD

FIGURA 30 - CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE O PH E A CONDUTIVIDADE (A), DBO (B) E OD (C)

A correlação do Oxigênio Dissolvido com a DBO foi de pouca significância (r de 0,12), assim como com a DQO ($r = 0,16$), apresentadas na Figura 31.



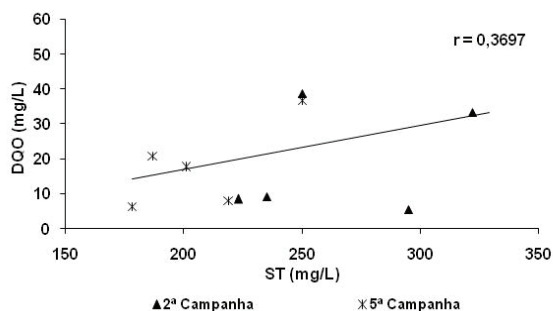
(a) Correlação OD e DBO



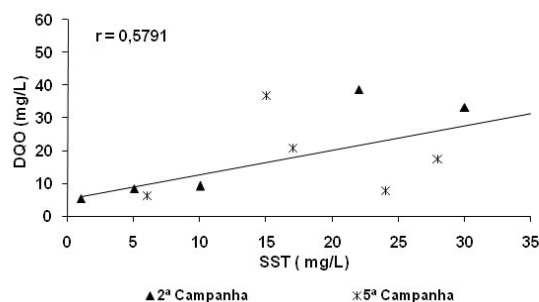
(b) Correlação OD e DQO

FIGURA 31 - CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE O OXIGÊNIO DISSOLVIDO E A DBO (A) E DQO (B)

A correlação existente entre os sólidos totais com a demanda química de oxigênio, pode ser observada na Figura 32a, esta correlação resultou em um valor moderado, com r de 0,36, já para os sólidos suspensos houve uma forte correlação com a demanda química de oxigênio, com r de 0,57 (Figura 32b).



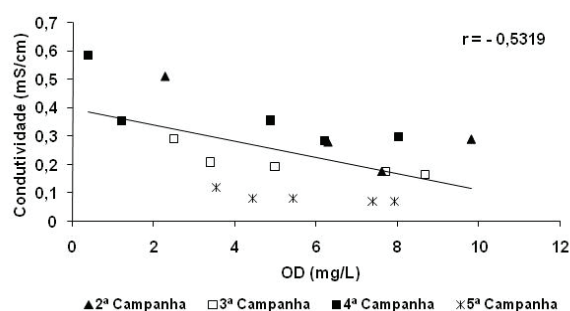
(a) Correlação entre ST e DQO



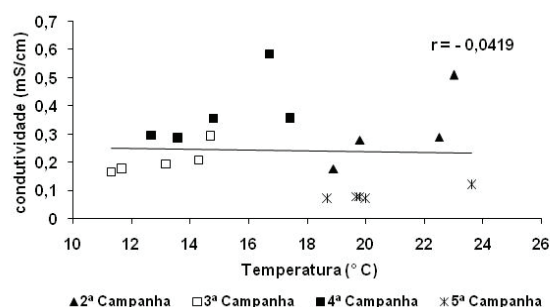
(b) Correlação entre SST e DQO

FIGURA 32 - CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE SÓLIDOS TOTAIS E SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS COM A DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO.

A correlação linear entre o oxigênio dissolvido e condutividade (Figura 33) teve uma moderada correlação linear negativa (r igual a -0,53), em relação à temperatura e à condutividade foi observada fraca correlação linear ($r = -0,04$).



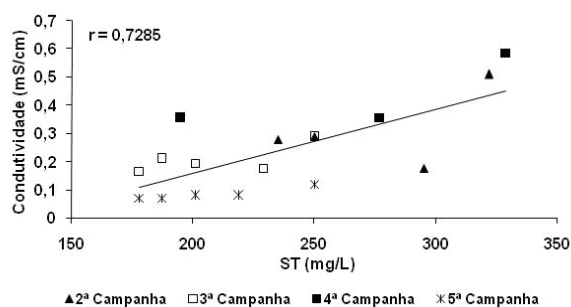
(a) Correlação da condutividade com oxigênio dissolvido



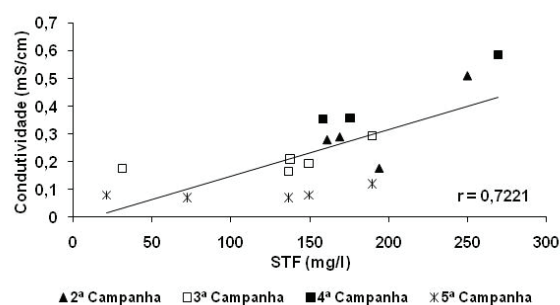
(b) Correlação da condutividade com a temperatura da água

FIGURA 33 - CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE A CONDUTIVIDADE E OXIGÊNIO DISSOLVIDO PRESENTE NA ÁGUA (A) E A TEMPERATURA DA ÁGUA (B).

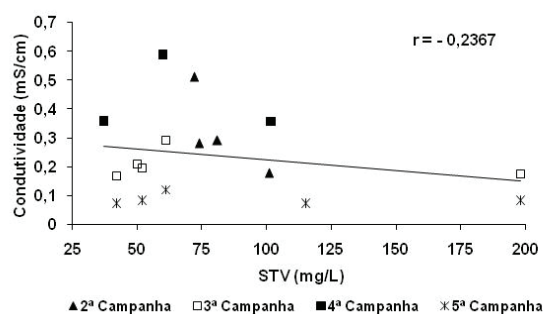
Em relação aos sólidos totais (Figura 34) houve uma forte correlação linear positiva com a condutividade, com r de 0,72, assim como para os sólidos totais fixos e sólidos suspensos fixos, com r igual a 0,72 e 0,71, respectivamente. Já para os sólidos suspensos totais e sólidos dissolvidos totais a correlação linear com a condutividade foi moderada e positiva (r de 0,44 e r de 0,57). E com correlações fracas para os sólidos voláteis totais e sólidos suspensos voláteis ($r = -0,23$ e $-0,14$).



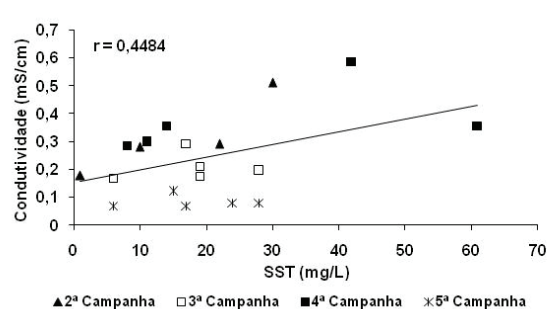
(a) Condutividade e os Sólidos Totais



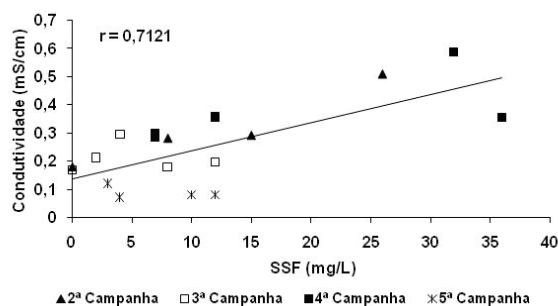
(b) Condutividade e os Sólidos Totais Fixos



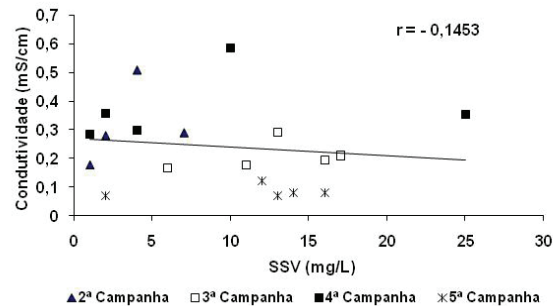
(c) Condutividade e os Sólidos Totais Voláteis



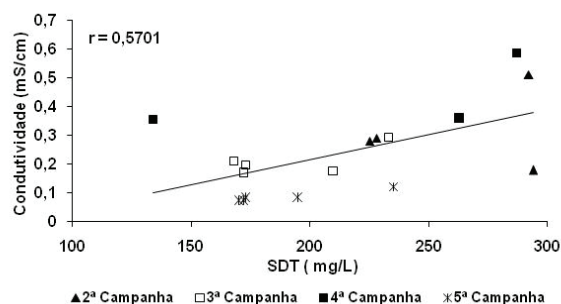
(d) Condutividade e os Sólidos Suspensos Totais



(e) Condutividade e os Sólidos Suspensos Fixos



(f) Condutividade e os Sólidos Suspensos Voláteis



(g) Condutividade e os Sólidos Dissolvidos Totais

FIGURA 34 - CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE A CONDUTIVIDADE E SÓLIDOS PRESENTES NA ÁGUA

6.4 AVALIAÇÃO TEMPORAL E ESPACIAL POR TRECHO ESTUDADO

O primeiro e o segundo trechos da bacia apresentam grande quantidade em massa de cultivos temporários, principalmente localizados em Almirante Tamandaré. Apresenta cemitério somente no primeiro trecho. Ambos os trechos apresentam uma moderada quantidade de estradas, com pequena transição de veículos. As concentrações de metais nestes trechos foram baixas. Observou-se pH em condições neutras, não havendo problemas com déficit de oxigênio.

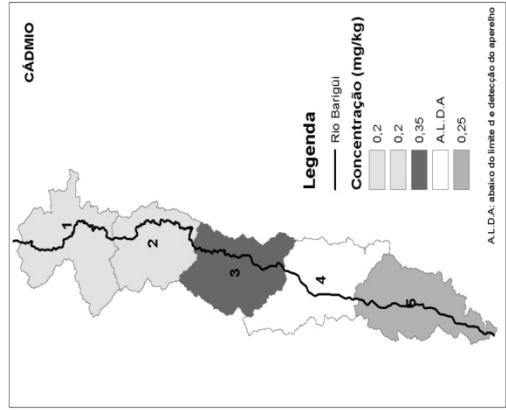
O terceiro trecho apresenta uma pequena área de cultura temporária. Presença de cemitérios. Grande quantidade de lançamento de esgoto *in natura*, e estações de tratamento da SANEPAR. Apresenta grande quantidade de estradas. As concentrações de metais neste trecho aumentaram no sedimento em relação ao trecho anterior, porém houve uma pequena diminuição no valor do pH, mantendo-se na faixa de neutralidade. Observou-se uma diminuição nos valores encontrados para o oxigênio dissolvido. Essa pequena variação de OD e pH de um trecho para o outro pouco pode influenciar na solubilização dos metais pesados na água, e desta para o sedimento de fundo, porém para se ter uma afirmação mais segura que não haverá essa liberação, uma campanha mais contínua deveria ser feita avaliando essas variáveis.

Para o quarto trecho nota-se que existem pequenas área de culturas permanentes e temporárias, o aterro CAVO/CTRI em atividade e outros que não estão mais em atividade, presença de cemitério, lançamento *in natura* de esgoto e estações de tratamento da SANEPAR, presença de indústrias geradoras de metais pesados, presença abundante de estradas. Neste trecho houve um aumento na concentração dos metais em relação aos trechos anteriores, porém o valor de pH diminuiu, assim como o valor do oxigênio dissolvido. Notou-se que nesse trecho os valores de OD diminuíram significativamente passando de uma média de 6,29 mg/L, no trecho 3, para uma média de 1,8 mg/L no trecho 4. Esta diminuição nos valores do pH e do OD, pode estar contribuindo para o aumento das concentrações dos metais na água, assim como as fontes potenciais existentes nesse trecho, porém como têm-se um monitoramento que não é contínuo, não se pode afirmar que somente esses fatores podem ter originado a solubilização dos metais que contribuem com aumento da concentração dos metais na água do rio Barigüi.

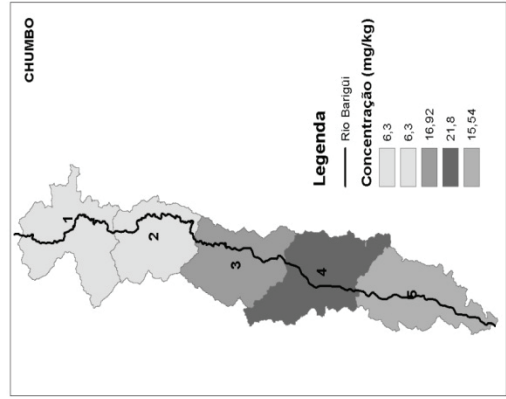
No último trecho, a presença de cultura temporária, do aterro da Cachimba, em atividade, juntamente com aterros desativados; a presença de indústrias potencialmente poluidoras por metais pesados, presença de estradas no trecho, podem ser uma das justificativas para o aumento da concentração de metais no trecho 5. Observou-se neste trecho que os valores de pH passaram a ser mais ácidos, porém mantendo-se na faixa da neutralidade. Os valores de oxigênio dissolvido neste trecho, pouco variaram em relação ao trecho anterior, mantendo-se bastante baixo.

Observa-se nas Figuras 36a á 36e que, para todos os metais, os trechos 1 e 2 foram os que apresentaram menor concentração desses metais. Destacando-se os trechos 3 e 4 como sendo os que apresentam maior concentração para todos os metais estudados .

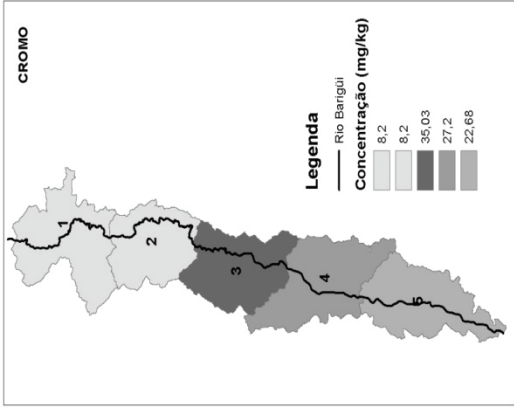
Nota-se, na Figura 36a, que para o metal cádmio, não foi possível a determinação da média da concentração do trecho devido os pontos localizados nesse trecho apresentarem valores de concentração abaixo do limite de detecção do aparelho.



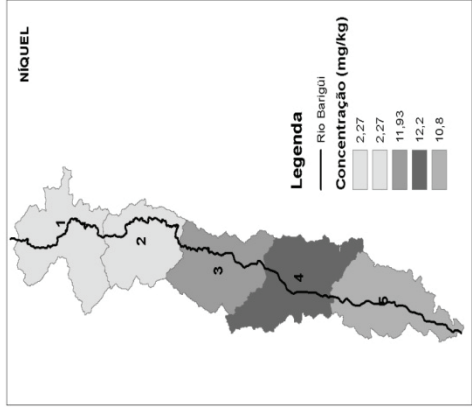
(a) Concentração de cádmio por trechos



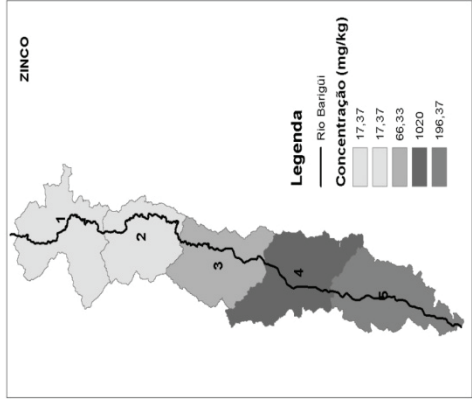
(b) Concentração de chumbo por trechos



(c) Concentração de cromo por trechos



(d) Concentração de níquel por trechos



(e) Concentração de zinco por trechos

FIGURA 36 - AVALIAÇÃO ESPACIAL DOS METAIS PESADOS NOS CINCO TRECHOS

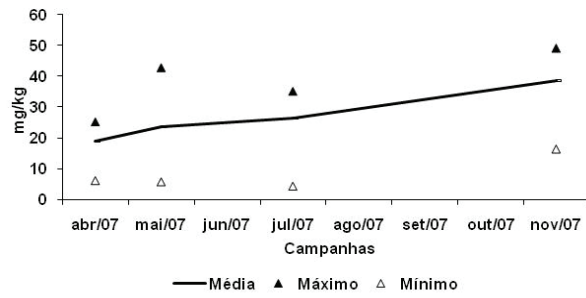
A análise temporal foi realizada através de média das campanhas de campo, como objetivo de realizar uma comparação sazonal entre os períodos de abril a setembro e outubro a março de 2007. A avaliação entre os mesmos períodos em anos distintos não pôde ser realizada devido à análise de metais da primeira campanha de campo (Outubro/06) ter sido realizada em peso úmido, impossibilitando a comparação com a quinta campanha (Novembro/07), que foi feita em peso seco.

A Figura 37 mostra os valores médios, máximos e mínimos de cada metal nas quatro campanhas de campo consideradas. O metal cádmio apresentou concentrações abaixo do limite de detecção do aparelho, com exceção da terceira campanha de campo que teve valor máximo de 0,5 e mínimo de 0,2 mg/kg.

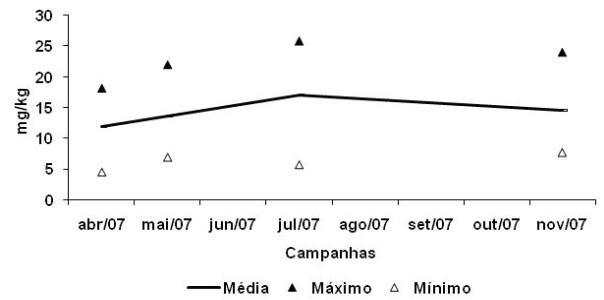
O cromo sofreu uma elevação na média, de acordo com as ordens das campanhas. Notou-se (Figura 37a) que na quinta campanha (Novembro/07) os valores da concentração de cromo no rio Barigüi foram maiores que os encontrados na quarta campanha (Julho/07).

O níquel e o chumbo pouco variaram de uma campanha para outra, apresentando valores máximos de 18 e 25,8 mg/kg, respectivamente. Ambos apresentaram valores médios de concentração mais elevada em Julho/07 em relação a novembro/07.

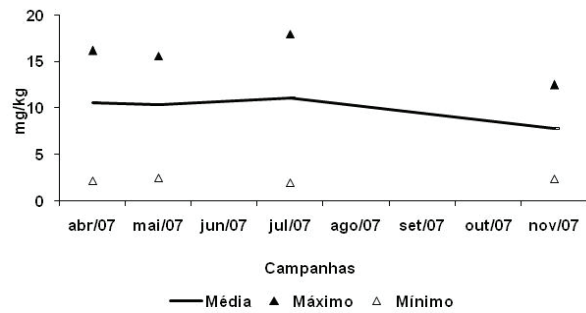
Pode-se observar na Figura 37d, que o zinco apresentou uma grande variação. Notando-se que na quarta campanha (Julho/07) a concentração média de zinco apresentou-se bastante elevada em relação a qualquer outra campanha de campo.



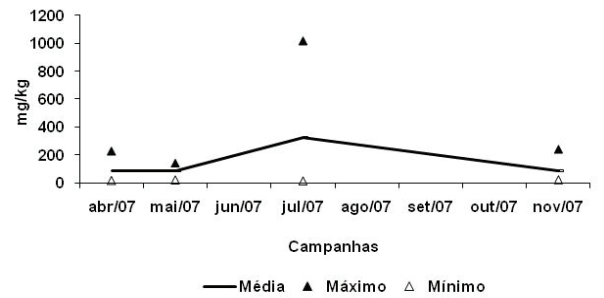
(a) Concentrações de cromo por campanhas



(b) Concentrações de chumbo por campanhas



(c) Concentrações de Níquel por campanhas



(d) Concentrações de Zinco por campanhas

FIGURA 37 - AVALIAÇÃO TEMPORAL DOS METAIS PESADOS NAS CAMPANHAS DE CAMPO

7 CONCLUSÕES

A bacia do rio Barigüi apresenta uma grande área urbanizada. Essa urbanização está relacionada a impactos entre estes podem ser destacados os poluentes tóxicos nas águas de drenagem urbana, sendo os metais pesados os mais comumente encontrados.

As concentrações de metais pesados em água naturais, que não têm influência de áreas urbanizadas são baixas, dependendo geralmente do tipo de solo e do sedimento de fundo, porém se houver influências antrópicas pode-se observar um aumento na concentração de metais.

Dentro da bacia do rio Barigüi identificou-se várias fontes potenciais de metais pesados, tais como indústrias, áreas agrícolas, área de drenagem urbana, veículos, estradas, cemitérios, dentre outros. A presença dessas fontes potenciais influencia na concentração de metais na água, justificando as concentrações mais elevadas a jusante de áreas mais urbanizadas ou áreas que apresente essas fontes nas suas proximidades.

Notou-se que as concentrações de metais na água se mostraram abaixo do limite de detecção do aparelho, exceto, para a concentração do zinco. Valendo ressaltar que na terceira campanha, no ponto da Avenida Juscelino Kubitschek de Oliveira, a concentração de zinco se apresentou bem mais elevada que os outros pontos de coleta e fora dos limites estabelecidos pela legislação.

A concentração de metais pesados no sedimento de fundo apresentou valores elevados, ao contrário da concentração encontrada na água, exceto para o cádmio que em ambos os casos, na água e no solo, se apresentou abaixo do limite de detecção do aparelho.

Ressalta-se a importância da determinação de metais no sedimento ser em peso seco e não úmido. Na primeira campanha, as concentrações de metais foram analisadas em peso úmido, o que fez com que as concentrações fossem bem inferiores comparadas as concentrações de metais com sedimento de peso seco.

A partir do Km 33, a concentração dos metais pesados estudado é significativa, embora exista poucos indícios de fontes potenciais a montante desse quilômetro, a não ser a disposição inadequada de resíduos no rio e presença de área agrícola.

Observou-se que a variação sazonal contribui com a concentração de metais no sedimento de fundo, pois geralmente em períodos mais quentes, com menor intensidade de chuvas, as concentrações se apresentam mais elevadas.

Por fim verificou-se para todas as análises e medições realizadas, que o ponto localizado no km 3 foi o que apresentou pior qualidade da água.

8 RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES

Como recomendação deste trabalho, podemos destacar:

- Utilizar aparelhos com maior precisão e sensibilidade para análise de metais pesados na água;
- Recomenda-se uma pesquisa quantitativa sobre as potenciais fontes poluidoras de metais, o que permitirá determinar o grau de significância de cada liberação de metais para os corpos de água. Neste trabalho, em virtude da falta de dados, não conseguiu-se realizar;
- Para trabalhos futuros, conhecendo-se as fontes potencialmente poluidoras, pode-se modelar o comportamento metal no corpo de água;
- Recomenda-se uma correlação múltipla entre os metais pesados e as variáveis de influência, com objetivo de detectar correlações entre mais de uma variável, pois os processos de solubilização de metais muitas vezes não são influenciados somente por uma variável de influência, mas por um conjunto de variáveis.
- A concentração de TOC (Carbono Orgânico Total) influencia na liberação de metais na água e no sedimento de fundo, por isso a necessidade da realização dessa análise;
- Para trabalhos posteriores, fazer um planejamento de campanhas, com diferentes épocas sazonais.

REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004/2004.**

ADACHI K e TAINOSHO Y. **Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust.** Elsevier, 2004.

ALEXANDRE, G.A.L. **Contribuição ao estudo do comportamento geoquímico do As, Cu, Pb e Zn, originários de pesticidas agrícolas, nas zonas não saturada e saturada em área urbana e agrícola do município de Louveira (SP).** 158 p. Tese de Doutorado - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils.** 339 p. New York: Wiley, 1990.

ALMEIDA, W.F. **Vigilância Sistemática. Resíduos de Praguicidas.** In: Adiestramento em Prevención de Riegos em el Uso de Plaguicidas. San Cristóbal Las Casas Metepec, Mx: ECO/OPS/OMS. 5-9 Julho, 1982.

APHA; AWWA; WPC. **Standard Methods for the examination of water and wastewater.** 19 th. Capítulo 3. Ed. Washington, DC: APHA, 1998.

AZIZ, H.A; ADLAN M.N; ARIFFIN K.S. Heavy metal (Cd,Pb, Zn, Ni, Cu and Cr (III)) removal from water in Malaysia : Post treatment by high quality limestone. **Bioresourse technology** . May 2007.

BAIRD, C. **Química Ambiental** 2ed, São Paulo: Artmed editora S.A, 2005

BOLAN, N.S. *et al.* Surface chager and solute interactions in soils. **Advances in agronomy.** p. 87-140, v. 67, 1999

BOLLER, M. Urban wastewater management in transition in: Toward sustainable urban stormwater management. **EAWAG News.** p. 23 -28. Vol. 57, 2003.

BOLLER, M.; STEINER, M. Diffuse emission and control of copper in urban surface runoff..**Wat.Sci.Technol.** p.173-181. Vol. 46, 2002.

BRANCO, M.A.C. *et al.* **Efeito da variação do pH na solubilidade de uma cinza volante de uma estação de incineração de resíduos sólidos urbanos,** 2005.

BUNCE, N. **Environ. Chem.**, 2ª ed. Winnipeg: Wuerz Ltd., 1994

CAMARGO, O. A de; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, T.C. **Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos.** In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M.C.P.

da; van RAIJ, B.; ABREU, C.A. de (Ed). Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. p.89-124. Cap5, Jaboticabal: cnpq/FAFESP/POTAFOS, 2001.

CAMPOS, V. **Comportamento químico de arsênio, fósforo e metais pesados (cromo, cobre, chumbo e mercúrio) em solos expostos a cultivares frutíferos, município de Jundiaí, São Paulo.** 143p. Tese de Doutorado - Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

CANEVAROLO Jr, S.V. **Ciência dos Polímeros.** p 264, 2 ed. São Paulo - SP, 2006.

CAROLI, S. *et al.* **Crit. Rev. Anal. Chem.** p. 363., vol.24, 1994.

CCME – CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life.** Summary tables, 2002.

CELERE, M.S. *et al.* Metais presentes no chorume coletado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, e sua relevância para saúde pública. **Cad. Saúde Pública**, p 939-947, Rio de Janeiro, 2007.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Decisão de Diretoria Nº 195-2005- E.** São Paulo- SP, 23 de nov de 2005.

CHAPRA, S. C. **Surface water-quality modeling.** 843 p. Colorado, USA: MacGraw-Hill, 1997.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução Nº 344 de 25 de março de 2004. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 07 de maio 2004.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União n. 53**, Brasília, 18 março 2005.

CURITIBA - Prefeitura municipal de Curitiba. Lei Orgânica do Município de Curitiba, **Lei nº 7.671, inciso IV do Art. 72**, de 10 de Junho de 1991.

DAVIS, A.P *et al.* **Loading estimates of lead, copper, cadmium and zinc in urban runoff from specific sources.** p.997-1009. Vol. 44. Chemosphere, 2001.

DERÍSIO, J. C. **Introdução ao Controle da Poluição Ambiental.** São Paulo: CETESB. São Paulo, 1992.

DÖNNEWEG. **Fax Mitteilung von Dönneweg GmbH & Co an das Fraunhofer Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung in**

FERGUSON J.E, KIM N.D. **Trace elements in street and house dusts: sources and speciation.** p 125 - 50. vol 100. Sci Total Environ, 1991.

FERREIRA, C.; RIBEIRO, A. e OTTOSEN, L. Heavy metals in MSW incineration fly ashes, **Journal de Physique**, 107(IV): 463-466, 2003.

FILIZOLA, H.F. *et al.* **Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guair.** Pesq. Agropec. Bras., 37(5): 659-667. Brasília, 2002.

FILL, H.D.; SANTOS, J. **Projeto PEN_04 – Modelagem Hidrológica e Ambiental de Bacias Hidrográficas.** Relatório Final. Curitiba, 2002.

FUCHS *et al.* **Emission of heavy metals and lindane into river basins of germany. Environment, nature conservation and nuclear safety.** Alemanha, 2002.

FUNASA – FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. Ministério da saúde – Centro Nacional de Epidemiologia. **Nota Técnica nº 10/2001.** Brasília, 27 de Agosto 2001.

FURUZAKI N; YANAKA T; URUSHIYAMA Y. Effects of studded tires on roadside airborne dust pollution in Niigata,. 20:377–86. **Atmos Environ**, Japan, 1986.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/>. Acesso: 15 de Agosto d 2007

JESUS, H.C. *et al.* Distribuição de Metais Pesados em Sedimentos do Sistema Estuarino da Ilha de Vitória-ES **Quim. Nova**, Vol. 27, No. 3, p. 378-386, Vitória, 2004.

KABATA – PENDIAS, A; PENDIAS H. **Trace elements in soils and plants.** 315p . Boca Raton, CRC press, 1984.

KABATA, A. **Trace elements in soils and plants** .3 ed. Pendias, USA, 2001.

KLASMEIER, J.; HÜFFMEYER, N. E MATTHIES, M. **Geoferenzierte Modellierung von Zink im Einzugsgebiet der Ruhr und Analyse der Emissionspfade.** Institut für Umweltsystemforschung. Universität Osnabrück. 56p, 2006.

KOOGAN, A.; HOUAISS, A. (Ed.). **Enciclopédia e dicionário digital 98.** Direção geral de André Koogan BreiKmam. São Paulo: Delta: Estadão, 1998. 5 CD-ROM. Produzida por Videolar Multimídia.

LEE, J. H.; BANG, K. W. **Characterization of urban stormwater runoff**. Wat. Res. Vol. 34.nº.6 p. 1773-1780,1999.

LEPSCH, I.F. **Formação e conservação dos solos**. Oficinas de textos. São Paulo, 2002.

LIMA, E. B.N.R. **Modelação integrada para gestão qualidade da água na bacia do rio Cuiabá**. Tese de doutorado, Universidade do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2001.

LIRA, S. A. **Análise de Correlação: Abordagem Teórica e de Construção dos Coeficientes com Aplicações**. Dissertação de Mestrado - Curso de Pós-Graduação em Métodos Numéricos em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

MATOS, A.B. **Avaliação da ocorrência e do transporte de microorganismos no aquífero freático do cemitério de Vila Nova Cachoeirinha, município de São Paulo**. Tese de doutorado - Programa de Pós-graduação em recursos Minerais e Hidrogeologia, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2001

MCNEELY, R. N., NEIMANIS, V. P. E DWYER, L. **Water Quality Sourcebook : A Guide to Water Quality Parameters**. Environmental Canada Publications, Ottawa, Canadá, 1979.

MILLS, W.B., *et al.* **Water Quality Assessment: A Screening Procedure for Toxic and Conventional Pollutants in Surface and Ground Water – Part II**. U. S. Environmental Protection Agency, Athens, 1985.

MIZUTANI, S.; SAKAI, S.; TAKATSUKI, H. **Acid neutralizing capacity (ANC) and leaching test scheme for short and long term behaviour of granular waste**. Environment Preservation Center, Kyoto University, Kyoto (submitted). AmbienteBrasil. Disponível em <http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=residuos/index.php3&conteudo=./residuos/residuos.html#reshospitales>. Acesso: 28 de Agosto de 2007

MOHAUPT, V. *et al.* **Diffuse sources of heavy metals in the German Rhine catchment**. 3rd International IAWQ-Conference on Diffuse Pollution – Edinburgh, 1998.

MONTEIRO, M.D, SÍGOLO, J.B., MANCUSO, M.A. **Avaliação do conteúdo de metais associados ao uso de defensivos agrícolas nas águas subterrâneas da área de influência do reservatório de Biritiba-Mirim (SP)**. XVII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. São Paulo- SP, 2007.

MOREIRA, F.R., MOREIRA, J.C. O efeito do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Rev Panam Salud Publica/Pan Am J Public Health** 15(2), 2004.

MOTA, S. **Urbanização e meio ambiente**. Rio de Janeiro, 1999.

MS - Ministério da Saúde. **Portaria nº 518, de 25 de março de 2004**.

Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Disponível

em: http://www.anasol.com.br/pdf/07_Portaria518.pdf. Acesso 20 de Dezembro de 2007

MUSCHACK W. Pollution of street runoff by traffic and local conditions. **Sci Total Environ**. 93:419– 31,1990.

NABELTOS, RTR. Toxicidade do cádmio no homem. **HB Cient** 9(1): 43-48, mar- abr, 2002

NIMMO, D.R. PESTICIDES. IN: RAND, G.M. e PETROCELLI, S.R., (Ed.). **Fundamentals of aquatic toxicology: methods and applications**, . p. 335-373. New York: Hemisphere, 1985.

NOVOTNY, V. **Urban diffuse pollution: sources and abatment**. Water Environment and Technology, p. 60-65, vol.3, nº 12, 1991.

ÖSTERLE, W; URBAN, I. **Friction layers and friction films on PMC brake pads**. Wear (257), p. 215–226, 2004.

PAIVA, H. N. **Toxidez de Cd, Ni, Pb e Zn em mudas de cedro (*Cedrela fissilis* Vell.) e ipê-roxo (*Tabebuia impetiginosa* (Mart.) Standl.)**. 283 p. Tese (Doutorado em Fitotecnia) . Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2000.

PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos**. 144p. Salvador: CRA, 2001.

POLMIT. **Pollution from roads and vehicles and dispersal to the local environment**: Final report and handbook. EU-Project POLMIT RO-97-SC.1027, 2002.

PORTO, M. **Aspectos qualitativos do escoamento superficial em áreas urbanas**, Cap. 9, p. 387-428 in Tucci, C.E.M., Porto, R.L. e Barros, M.T. 1995 Drenagem urbana, 428 p., Coleção ABRH de Recursos Hídricos, vol.5, Porto Alegre., 1995.

POZEBON D.; DRESSLER V.L.; CURTIUS A.J. **Análise de cabelo: uma revisão dos procedimentos para a determinação de elementos traço e aplicações**. Depto de química – Universidade Federal de santa Catarina. Florianópolis, 1999.

PRESTES *et al.* Copper, lead and cadmium loads and behavior in urban stormwater runoff in Curitiba, Brazil. **J.Braz .Chem.Soc.**, Vol.17. N°.1, 53-60, 2006.

PUSCH, P.B., GUIMARÃES, J.R, e GRASSI, M.T. **Estimativa de cargas de metais a partir de fontes difusas de poluição urbana.** XVII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. São Paulo-SP, 2007.

ROGGE W.F. *et al.* **Sources of fine organic aerosol:** 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks. *Environ Sci Technol.* 27:1892– 904,1993.

ROOT, A. **Lead loading of urban streets by motor vehicle wheel weights.** *Environmental Health Perspectives*, 108, S. 937 – 940, 2000.

SADIQ M, ALAM I, EL-MUBAREK A, AL-MOHDHAR HM. **Preliminary evaluation of metal pollution from wear of auto tires.** 42:743–8. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1989.

SALGADO, P. E. T. **Toxicologia dos metais.** In: OGA, S. Fundamentos de toxicologia. Cap. 3.2, p. 154-172. São Paulo, 1996.

SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L. **Chemistry for Environmental Engineering.** 4th. ed. United States of America: McGraw-Hill, Inc., 1994.

SCHIFER, T. S., BOGUSZ, S.Jr., MONTANO, M.A.E. **Aspectos toxicológicos do chumbo.** *Infarma*, v.17, nº 5/6,2005.

SCHVARTSMAN, S. **Intoxicações Agudas.** p.241-248.3ª.Ed. São Paulo: Sarvier, São Paulo,1985.

SEAB - SECRETARIA DE AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO DO PARANÁ. Disponível em: <http://www.seab.pr.gov.br/>. Acesso: 08 de Agosto de 2007

SEMMA - SECRETARIA MUNICIPAL DO MEIO AMBIENTE. **Gerenciamento dos resíduos sólidos urbanos no município de Curitiba.** Departamento de limpeza pública. Curitiba, jan 2007.

SHILS, M. E., OLSON, J., E SHIKE, M. **Modern Nutrition in health and disease.** 18º Edition, 1994.

SILVA, C.S. **Níquel – Balanço Mineral Brasileiro**, 2001.

SMOLDERS E, DEGRYSE F. Fate and effect of zinc from tire debris in soil. *Environ Sci Technol* 36:3706–10, 2002.

SOARES, MR. **Coeficiente de distribuição (K_d) de metais pesados em solos do estado de São Paulo**. Tese de doutorado - Escola Superior de agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba, São Paulo, 2004.

SPIRO, T G e STIGLIANI, W M. **Chemistry of the environment**, Ed 2, Prentice Hall, Upper saddle River , NJ, 2003

SUDERHSA. **Plano de Despoluição Hídrica da Bacia do Alto Iguaçu**. Relatório técnico vol. 2. Curitiba, 2002a.

SUGUIO, K. **Introdução à sedimentologia**. São Paulo: Ed. Universidade de São Paulo, 1973.

THOMANN, R.V.;MUELLER,J.A.**Principles of Surface Water Quality Modeling and Control**. .636p.New York, USA: Harper Collings Publishers, 1987.

TUCCI, C.A.E.M. **Drenagem urbana**. 55 94): 36-37. Cienc. Cult., 2003.

UBA -UMWELT BUNDES AMT, **Datenlieferung zur atmosphärische Deposition von Schwermetallen und Lindan**. Außenstelle des Umweltbundesamtes in Langen, 2001.

UBA -UMWELT BUNDES AMT. **Einträge von Kupfer, zink und Blei in Gewässer und Böden – Analyse der Emissionspfade und möglicher emissionsminderungsmanahmen**. Dessau, August 2005.

UK - ENVIRONMENT AGENCY. Tyres in the environment. Bristol: **Environment Agency**, 1998.

UNESCO; WHO;UNEP. **Water quality Assessment**. 1. ed. Great Britain: Chapman e Hall, 1992.

USEPA. Enviromental Protection Agency of United States. **Metal modeling**. Disponível em:< <http://www.epa.gov/ceampubl/swater/index.htm>>. Acesso em: 20 outubro 2006.

USEPA. **Water Permitting 101**. Office of Wastewater Management. Disponível em: < <http://www.epa.gov/npdes/pubs/101pape.pdf>>. Acesso em: 17 março 2006.

VAN DER SLOOT, H.A., CNUBBEN, P.A.J.P. e SCHARFF, H. **Predominantly inorganic equilibrium disposal**: part of the total concept sustainable recycling and storage of solid waste. Proceedings Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy; 4-8 October 1999.

VAZOLLER RF. **Microbiologia de lodos ativados**. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1989.

VIGANO, J.B., WILBERG, K.Q., KAUTAZMANN, R.M., LENZ, D.M.
Recuperação de zinco do pó de exaustão de indústrias siderúrgicas em meio alcalino. **Revista Matéria**, v.9, pp. 437-444, 2004.

VILLA, A.T. **Avaliação Ambiental de Qualidade da água do lago do Parque Barigüi**: Potencial de Poluição orgânica. Curitiba, Nov de 2005.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION e UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. **Pollution Prevention and Abatement Handbook, 1998**: Toward Cleaner Production World bank, 1999.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Internacional Program on Chemical Safety Organophosphorus Insecticides**: A general Introduction. Geneva CH: WHO, ILO, (Environmental Health Criteria; 63), 1986.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **The impact of cemeteries on the environment and public health. An introductory briefing**. Copenhagen, Denmark, WHO Regional Office for Europe. 11p (Recept. EUR/ICP/EHNA 010401(A)), 1998.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality, Geneva, World Health Organization** (2003).
Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/xylenesum.pdf. Acesso em: 15 jan 2008

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Seminar pack for drinking - water quality**. Technical Aspects (Water treatment chemicals and construction materials), 2003.

WOLT, J. **Soil chemistry: application to environmental science and agriculture**. New York: Wiley Interscience, 1994.

YUAN, Y; HALL, K; OLDHAN, C. A preliminary model for predicting heavy metal contaminant loading from urban catchment. 266: 299-307. **Sci. Tot. Environ.**, 2001.

ZIEBA - PALUS, J. Examination of used motor oils by flame AAS for criminalistic purposes: a diagnostic study. **Forensic Sci. Int.** Vol. 91 pp. 171-179, 1998.

APÊNDICES

APÊNDICE 1 - TIPO DE INDÚSTRIAS QUE CONTRIBUEM COM AS CONCENTRAÇÕES DE METAIS NOS CORPOS DE ÁGUA	133
APÊNDICE 2 - AGROTÓXICOS LIBERADOS NO BRASIL (CONTINUA).....	142
APÊNDICE 3 - AGROTÓXICOS UTILIZADOS NAS CULTURAS (CONTINUA).....	144
APÊNDICE 4 - TIPO DE CULTIVOS DE CADA MUNICÍPIO AO QUAL A BACIA DO RIO BARIGÜI PERTENCE.....	146
APÊNDICE 5 - SOLOS QUE APRESENTAM METAIS EM SUA COMPOSIÇÃO...	148
APÊNDICE 6 - ESTUDO DE CASO, SOLO CONTIDOS NA BACIA DO RIO BARIGÜI	149

APÊNDICE 1 - TIPO DE INDÚSTRIAS QUE CONTRIBUEM COM AS
CONCENTRAÇÕES DE METAIS NOS CORPOS DE ÁGUA (Continua)

TIPO DE INDÚSTRIA	PARÂMETROS CONTROLADOS NO EFLUENTE	METAIS
Efluente doméstico	DBO N P	Não
Produção de alumínio	pH	Não
	TSS	
	Fluoreto	
	Alumínio	
	COD	
	Hidrocarbonetos	
Base Metal e Mineração de Ferro	Aumento da temperatura	Sim
	pH	
	TSS	
	Óleo e Graxa	
	Cianeto	
	Cianeto Livre	
	Cianeto dissolvido em ácido fraco (WAD)	
	COD	
	Arsênio	
	Cádmio	
	Cromo (hexavalente)	
	Cobre	
	Ferro	
	Chumbo	
	Mercúrio	
	Níquel	
	Zinco	
	Metais Totais	
Cervejarias	pH	Não
	COD	
	BOD	
	TSS	
	Óleo e Graxa	
	Nitrogênio Amoniacal(NH ₄ -N)	
	Fósforo	
	Aumento da temperatura	
Chlor-Alcalóide: Produção de Cloro e soda cáustica	pH	Não
	TSS	
	COD	
	AOX	
	Sulfitos	
	Cloro	

APÊNDICE 1 - TIPO DE INDÚSTRIAS QUE CONTRIBUEM COM AS CONCENTRAÇÕES DE METAIS NOS CORPOS DE ÁGUA (Continuação)

Mineração do Carvão e Produção	pH	Sim
	TSSa	
	Óleo e Graxa	
	Ferro	
	Metais Totais	
Produção de Coca-Cola	BOD	Não
	COD	
Refinamento de Cobre	pH	Sim
	Sólidos Suspensos Totais	
	Arsênio	
	Cádmio	
	Cromo	
	Ferro	
	Chumbo	
	Mercúrio (total)	
	Zinco	
	Metais Totais	
	Aumento de temperatura	
Fábrica de Laticínios	pH	Não
	BOD	
	COD	
	TSS	
	Óleo e Graxa	
	Nitrogênio Total	
	Fósforo Total	
	Aumento de temperatura	
	Coliforme	
Produção de Tinta	pH	Sim
	BOD	
	COD	
	TSS	
	Óleo e Graxa	
	Fenol	
	Cromo (hexavalente)	
	Cobre	
	Zinco	
	AOX	
	Compostos orgânicos Tóxicos como a Benzidina	
Produção de Eletrônicos	pH	Sim
	BOD	
	TSS Máximo	
	Média mensal TSS	
	Óleo e Graxa	
	Fósforo	
	Fluoreto	
	Amônia	

	Chumbo	
	Arsênio	
	Antimônio	
	Fluoretos	
	Metais Totais	
	pH	Sim
	BOD	
	COD	
	Óleo e Graxa	
	TSS	
	<i>Metais</i>	
	Metais Pesados (Total)	
	Arsênio	
	Cádmio	
	Cromo (hexavalente)	
	Cromo(total)	
	Cobre	
	Ferro	
Limites Ambientais	Chumbo	
	Mercúrio	
	Níquel	
	Selênio	
	Prata	
	Zinco	
	Cianeto (livre)	
	Cianeto (Total)	
	Amônia	
	Fluoreto	
	Cloro (Total residual)	
	Fenóis	
	Fósforo	
	Sulfeto	
	Coliforme	
	Aumento de temperatura	
	pH	Sim
	BOD	
	COD	
Indústriais Estatais	TSS	
	Óleo e Graxa	
	Cádmio	
	Cromo (hexavalente)	
	Cromo(total)	
	Cobre	
	Chumbo	
	Níquel	
	Zinco	

	Fenol	
	AOX	
	Benzeno	
	Benzo(a)pirina	
	Sulfeto	
	Aumento de temperatura	
	pH	Sim
	TSS	
	Óleo e Graxa	
	COD	
	Fenol	
	Cádmio	
Produção de Ferro e Aço	Cromo(total)	
	Chumbo	
	Mercúrio	
	Zinco	
	Cianeto (livre)	
	Cianeto (Total)	
	Aumento de temperatura	
	pH	Sim
	TSS	
	Arsênio	
	Cádmio	
	Cobre	
Fundição de Chumbo e Zinco	Ferro	
	Chumbo	
	Mercúrio	
	Zinco	
	Metais Totais	
	Aumento de temperatura	
	pH	Não
	BOD	
	COD	
	TSS	
	Óleo e Graxa	
	Nitrogênio (Total)	
	Total Fósforo	
	Coliforme	
	pH	Sim
	TSS	
	Óleo e Graxa	
	Cádmio	
	Cromo (hexavalente)	
	Cromo(total)	
	Cobre	
	Chumbo	
	Níquel	
	Aumento de temperatura	
Trituramento de Pequenos Aços		

Mistura de Fertilizantes de Plantas	pH	Sim
	TSS	
	Fluoretos	
	Metais Totais	
	Cádmio	
	Fósforo	
	Amônia (NH ₄ -N)	
Refinamento e Fundição de Níquel	pH	Sim
	TSS	
	Níquel	
	Ferro	
	Metais Totais	
Fertilizantes de Nitrogênio para Plantas	pH	Não
	TSS	
	Amônia	
	Uréia	
	Aumento de temperatura	
Desenvolvimento de Óleo e Gás (Onshore)	pH	Sim
	BOD	
	TSS	
	Óleo e Graxa	
	Fenol	
	Sulfeto	
	Metais Tóxicos Totais	
	Aumento de temperatura	
Formulação de Pesticidas	pH	Sim
	AOX	
	COD	
	TSS	
	Óleo e Graxa	
	Organoclorados	
	Nitroorgânicos	
	Piretróides (inseticidas)	
	Compostos de Fenóxi	
	Ingredientes ativos	
	Arsênio e Cromo hexavalente	
	Cobre	
	Mercúrio	
Produção de Pesticidas	pH	Sim
	BOD	
	COD	
	AOX	
	TSS	
	Óleo e Graxa	
	Fenol	
	Arsênio	
	Cromo (hexavalente)	
	Cobre	

	Mercúrio	
	Ingredientes ativos	
	pH	
	BOD	
	COD	
	TSS	
	Óleo e Graxa	
	Cádmio	
Produção de Petroquímicos	Cromo (hexavalente)	Sim
	Cobre	
	Fenol	
	Benzeno	
	Vinilideno clorado	
	Sulfeto	
	Nitrogênio (Total)	
	Aumento de temperatura	
	pH	Sim
	BOD	
	COD	
	TSS	
	Óleo e Graxa	
	Cromo (hexavalente)	
	Cromo(total)	
Refinamento de Petróleo	Chumbo	
	Fenol	
	Benzeno	
	Benzo(a)pirina	
	Sulfeto	
	Nitrogênio (Total)	
	Aumento de temperatura	
	pH	
	BOD	
	COD	
	AOX	
	TSS	
	Óleo e Graxa	Sim
Produção Farmacêutica	Fenol	
	Arsênio	
	Cádmio	
	Cromo (hexavalente)	
	Mercúrio	
	Ingrediente ativo	
	pH	Sim
	TSS	
Fertilizantes de Fosfatos para Plantas	Fósforo	
	Fluoreto	
	Cádmio	
Impressão	pH	Sim

	BOD	
	COD	
	TSS	
	Óleo e Graxa	
	Cádmio	
	Cromo (hexavalente)	
	Cromo(total)	
	Cobre	
	Prata	
	Zinco	
	pH	Não
	BOD	
	COD	
	TSS	
Produção de Açúcar	Óleo e Graxa	
	Nitrogênio Total(NH ₄ -N)	
	Total Fósforo	
	Aumento de temperatura	
	pH	
	BOD	
	COD	
	TSS	
	Óleo e Graxa	Sim
Revestimento de Couro	Sulfeto	
	Cromo (hexavalente)	
	Cromo(total)	
	Nitrogênio(NH ₄ -N)	
	Fósforo (total)	
	Coliforme	
	pH	Sim
	BOD	
	COD	
	AOX	
	TSS	
	Óleo e Graxa	
	Pesticidas	
	Cromo(total)	
	Cobalto	
	Cobre	
	Níquel	
	Zinco	
	Fenol	
	Sulfeto	
	Aumento de temperatura	
	Coliforme	
	pH	Sim
Termoelétricas: Diretriz para novos projetos	TSS	
	Óleo e Graxa	

	Total de Cloro residual	
	Cromo(total)	
	Cobre	
	Ferro	
	Zinco	
	Aumento de temperatura	
Processamento de Óleo Vegetal	pH	
	BOD	
	COD	
	TSS	Não
	Óleo e Graxa	
	Nitrogênio Total	
	Aumento de temperatura	
Preservação de Floresta	pH	Sim
	TSS	
	COD	
	Óleo e Graxa	
	Fenol	
	Arsênio	
	Cromo (hexavalente)	
	Cromo(total)	
	Cobre	
	Fluoretos	
	Hidrocarbonetos aromáticos polinucleados (PAHs)	
	(PAHs) como a Benzo(a)pirina	
	Dioxinas/Furano (total)	
	Pesticidas	
Produção de Cimento	pH	Não
	Aumento de temperatura	
Trituração de Tecidos e Papéis	pH	
	COD	Não
	AOX	
	Fósforo Total	
	Nitrogênio Total	
	Temperatura	
Monitoramento		
Repotenciação de Temoelétricas		
Chassis de ônibus e equipamentos de construção		Sim
Equipamentos agrícolas		Sim
Fabricação de botão, fivelas, bolsas		Sim
Cabos para redes, de fibras óticas		Sim
Portas sanfonadas, dobradiças e acessórios móveis		Sim
Painéis e capacitores		Sim
Equipamentos para extração de petróleo		Sim
Sistema de injeção a diesel		Sim

APÊNDICE 2 - AGROTÓXICOS LIBERADOS NO BRASIL (Continua)

	AGROTÓXICO	INGREDIENTE ATIVO	FÓRMULA BRUTA	METAL
1	ACADEMIC fungicida	Mancozebe (700 g /kg) Cimoxanil (60g/kg)	Mancozebe (700 g /kg) (C4 H16 N2 S4 Mn)x (Zn)y	Zinco
2	ACROBAT MZ	Dimetomorfe 90g/kg) Mancozebe (600 g /kg)	Mancozebe (600 g /kg) (C4 H16 N2 S4 Mn)x (Zn)y	Zinco
3	AGRINOSE	Oxicloreto De Cobre (600g/kg)	Oxicloreto De Cobre (Cl Cu2 H3 O3 Cobre ou Cu2 Cl(OH)3)	
4	AGRITIN SC	Oxicloreto De Cobre (600g/kg)	Oxicloreto De Cobre(Cl Cu2 H3 O3 Cobre ou Cu2 Cl(OH)3)	
5	ANTRACOL 700 PM	Propinebe 700 g/kg (70% m/m)	(C5 H6 N2 S4 Zn)x	Zinco
6	CABRIO TOP	Metiram (550 g/kg) Piraclostrobina (50 g/Kg)	Metiram (C16 H33 N11 S16 Zn3)x	Zinco
7	COBOX DF	Oxicloreto De Cobre	Cl Cu2 H3 O3 ou Cu2 Cl(OH)3	Cobre
8	COBRE ATAR BR	Óxido Cuproso 560 G/Kg	Cu2 O	Cobre
9	Cobre Sandoz BR	Óxido cuproso	Cu2 O	Cobre
10	CUPRA 500	Oxicloreto De Cobre 840 g/Kg	Cl Cu2 H3 O3 ou Cu2 Cl(OH)3	Cobre
11	Cupravit Azul BR	Oxicloreto de cobre 588 g/Kg	Cl Cu2 H3 O3 ou Cu2 Cl(OH)3	Cobre
12	CUPRAVIT VERDE	Oxicloreto De Cobre 840 g/Kg	Cl Cu2 H3 O3 ou Cu2 Cl(OH)3	Cobre
13	CUPROGARB 350	Oxicloreto De Cobre 588 g/Kg	Cl Cu2 H3 O3 ou Cu2 Cl(OH)3	Cobre
14	CUPROGARB 500	Oxicloreto De Cobre 840 g/Kg	Cl Cu2 H3 O3 ou Cu2 Cl(OH)3	Cobre
15	CUPROZEB	Oxicloreto De Cobre(300 g/Kg) Mancozebe (440 g/Kg)	Cl Cu2 H3 O3 ou Cu2 Cl(OH)3 (C4 H16 N2 S4 Mn)x (Zn)y	Cobre Zinco
16	CURATHANE	Mancozebe 640 g/kg Cimoxanil	Mancozebe (C4 H16 N2 S4 Mn)x (Zn)y	Zinco
17	CURZATE BR	Mancozebe Cimoxanil	Mancozebe (C4 H16 N2 S4 Mn)x (Zn)y	Zinco
18	DACOBRE WP	Oxicloreto De Cobre 504 g/Kg Clorotalonil	Oxicloreto De Cobre Cl Cu2 H3 O3 ou Cu2 Cl(OH)3	Cobre
19	DITHANE NT	Mancozebe 800 g/Kg	(C4 H16 N2 S4 Mn)x (Zn)y	Zinco
20	DITHIOBIN 780 WP	Tiofanato-Metílico Mancozebe 640 g/Kg	Mancozebe (C4 H16 N2 S4 Mn)x (Zn)y	Zinco
21	GALBEN-M	Benalaxil Mancozebe 65% ou 650 g/kg	Mancozebe (C4 H16 N2 S4 Mn)x (Zn)y	zinco
22	MANCOZEB BR	Mancozebe 800 g/kg	(C4 H16 N2 S4 Mn)x (Zn)y	Zinco
23	MANZATE 800	Mancozebe (800 g/Kg)	(C4 H16 N2 S4 Mn)x (Zn)y	Zinco
24	MIDAS BR	Mancozebe (625/Kg) Famoxadona	(C4 H16 N2 S4 Mn)x (Zn)y	Zinco
25	PENNCOZEB WG	Mancozebe 750 g/kg	(C4 H16 N2 S4 Mn)x (Zn)y	Zinco
26	PERSIST SC	Mancozebe 445 g/L	(C4 H16 N2 S4 Mn)x (Zn)y	Zinco
27	POLYRAM DF	Metiram 70% m/m (700 g/kg)	(C16 H33 N11 S16 Zn3)x	Zinco
28	POSITRON DUO	Propinebe 613 g/Kg Iprovalicarbe	(C5 H6 N2 S4 Zn)x	Zinco
29	RECONIL	Oxicloreto De Cobre 588 g/Kg	Cl Cu2 H3 O3 ou Cu2 Cl(OH)3	Cobre

APÊNDICE 2 - AGROTÓXICOS LIBERADOS NO BRASIL (Conclusão)

30	RECOP	Oxicloreto De Cobre 840 g/Kg	Cl Cu ₂ H ₃ O ₃ ou Cu ₂ Cl(OH) ₃	Cobre
31	RESIST	Oxicloreto De Cobre 605 g/Kg Ciproconazol	Cl Cu ₂ H ₃ O ₃ ou Cu ₂ Cl(OH) ₃	Cobre
32	RIDOMIL GOLD	Mancozebe 640 g/Kg Metalaxil-M MZ	Mancozebe (C ₄ H ₁₆ N ₂ S ₄ Mn) _x (Zn) _y	Zinco
33	STIMO WP	Mancozebe 727 g/Kg Zoxamida	Mancozebe (C ₄ H ₁₆ N ₂ S ₄ Mn) _x (Zn) _y	Zinco
34	TAIREL M	Mancozebe 650 g/kg Benalaxil	Mancozebe (C ₄ H ₁₆ N ₂ S ₄ Mn) _x (Zn) _y	Zinco
35	VONDOZEB 800 WP	Mancozebe 800 g/kg	(C ₄ H ₁₆ N ₂ S ₄ Mn) _x (Zn) _y	Zinco

FONTE: Adaptado de SEAB – Secretaria Estadual de Agricultura e Abastecimento

APÊNDICE 3 - AGROTÓXICOS UTILIZADOS NAS CULTURAS (Continua)

CULTURA	AGROTÓXICO																																				
	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35		
Abacate							X	X	X	X	X	X		X								X	X						X	X							
Abóbora									X	X	X			X									X	X													
Aipo														X									X	X													
Alface														X									X	X													
Algodão			X	X		X				X	X	X		X								X															
Alho						X					X	X			X								X														
A. Poró						X					X	X																									
Almeirão						X																X	X														
Ameixa						X																X	X														
Amendoim			X	X			X	X	X	X	X	X		X								X	X						X	X							
Arroz							X	X											X			X	X						X								
Banana											X	X		X								X	X														
Batata	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X		X			X		X		X	X					X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Begônia											X	X		X								X	X					X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Berinjela										X	X	X			X			X				X	X														
Beterraba																			X			X	X														
Brócolis			X	X				X	X	X	X	X			X				X			X	X														
Cacau			X	X			X	X		X	X	X			X							X	X						X	X	X						
Café			X				X			X	X	X		X								X							X	X	X						
Cajú			X	X																																	
Caqui											X			X	X							X	X														
Cebola						X				X	X	X		X	X	X						X	X														
Cebolinha																						X	X														
Cenoura						X			X	X	X	X		X				X				X	X					X									
Cevada																						X	X					X									
Chicória																						X	X														
Citros			X	X			X	X	X	X	X	X	X	X	X				X			X	X					X	X	X							
Couve											X	X		X	X				X			X	X														
C.flor											X	X		X	X				X			X	X														
Cravo								X	X		X			X	X				X			X	X														
Crisântemo						X									X				X			X	X					X	X	X							
Dália															X				X			X	X														
Damasco																						X	X														
Ervilhas											X	X		X					X			X	X														
Epinafre																							X														
APÊNDICE 3 - AGROTÓXICOS UTILIZADOS NAS CULTURAS (Conclusão)																																					

APÊNDICE 3 - AGROTÓXICOS UTILIZADOS NAS CULTURAS (Conclusão)

APÊNDICE 4 - TIPO DE CULTIVOS DE CADA MUNICÍPIO AO QUAL A BACIA DO RIO BARIGÜI PERTENCE (Continua)

	MUNICÍPIO	ÁREA COLHIDA(HA)	PRODUÇÃO (T)	RENDIMENTO MÉDIO (KG/HA)	COMPOSTO QUE CONTEM METAL
Alho	Alm.	1	2	2000	Metiran, oxicleto de cobre, mancozebe
	Tamandaré	----	----	----	
	Curitiba	----	----	----	
Arroz	Araucária	1	3	3.000	Mancozebe
	Alm.	2	3	1500	
	Tamandaré	----	----	----	
Batata-inglesa	Curitiba	----	----	----	Mancozebe, Oxicleto de cobre, Propinebe, Metiran
	Araucária	20	30	1.500	
	Alm.	60	823	13717	
Caju	Tamandaré	----	----	----	Oxicleto de cobre, Mancozebe
	Curitiba	----	----	----	
	Araucária	13	183	14.077	
Cebola	Alm.	60	774	12900	Propinebe, Metiran, oxicleto de cobre
	Tamandaré	5	57	11.400	
	Curitiba	595	7.676	12.901	
Erva-mate	Araucária	13	8	615	-----
	Alm.	----	----	----	
	Tamandaré	----	----	----	
Feijão	Curitiba	97	49	505	Metiran, Oxido Cuproso, Oxicleto de cobre, mancozebe
	Araucária	1320	1802	1365	
	Alm.	17	22	1.294	
Figo	Araucária	4.800	7.718	1.608	-----
	Alm.	4	62	15500	
	Tamandaré	----	----	----	
Mandioca	Curitiba	----	----	----	-----
	Araucária	40	648	11200	
	Alm.	2	25	12.500	
Milho	Araucária	55	847	15.400	-----
	Alm.	1900	7885	4150	
	Tamandaré	100	353	3.530	
Pêra	Curitiba	12.500	74.375	5.950	Óxido Cuproso, oxicleto de cobre, mancozebe
	Araucária	2	21	10500	
	Alm.	----	----	----	
Pêssego	Tamandaré	11	107	9.727	Óxido Cuproso, oxicleto de cobre, mancozebe
	Curitiba	7	64	9143	
	Araucária	95	940	9.895	

APÊNDICE 4 - TIPO DE CULTIVOS DE CADA MUNICÍPIO AO QUAL A BACIA DO RIO BARIGÜI PERTENCE (Conclusão)

Soja	Alm.	----	----	----	----
	Tamandaré				
	Curitiba	----	----	----	
	Araucária	800	2.120	2.650	
Tangerina	Alm.	1	23	23000	-----
	Tamandaré				
	Curitiba	----	----	----	
	Araucária	----	----	----	
Tomate	Alm.	55	2722	49491	Óxido Cuproso, oxicleto de cobre, mancozebe, propinebe, metiran.
	Tamandaré				
	Curitiba	----	----	----	
	Araucária	25	1.230	49.200	
Trigo	Alm.	----	----	----	Mancozebe
	Tamandaré				
	Curitiba	5	10	2.000	
	Araucária	1.300	2.860	2.200	
Uva	Alm.	14	133	9500	Oxicloreto de cobre, mancozebe, propinebe, metiran
	Tamandaré				
	Curitiba	7	69	9.857	
	Araucária	7	55	7.857	

FONTE: Adaptado de IBGE (2007)

NOTA: Dados estimados.

APÊNDICE 5 - SOLOS QUE APRESENTAM METAIS EM SUA COMPOSIÇÃO

	CLASSE DO SOLO	CARACTERÍSTICA	CLIMA	METAL
1	Solos arenosos e Espodossolos	Solos com ácido húmicos, translocação de compostos de ferro	Clima de montanha e frio	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
2	Solos siltosos e loess(tipo de solo muito siltoso, sedimentos muito finos (silte e argila), homogêneos e friáveis, comumente amarelados.)			Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
3	Solos argilosos e Argila fraca	Acúmulo de argila, solos bem intemperizados	Tropical úmido	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
4	Solos em cultivo glacial			Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
5	Fluviosolos			Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
6	Gleissolos			Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
7	Rendzinas	Solos escuros ricos no material calcareous do excesso da matéria orgânica. Removido da legenda revisada.		Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
8	kastanozems e solos marrons	Acúmulo de carbonatos e/ou sulfato de cálcio	Clima seco e quente das pradarias	Cu, Ni, Pb, Zn
9	Latossolos	Pobre em nutrientes. Agricultores utilizam corretivos de acidez (rocha calcária moída)	Tropical úmido	Cu, Pb, Zn
10	Solonetz-Solodizado.	Solo no qual os horizontes A e E são mais arenosos e ácidos (solodizados) e o horizonte B é mais argiloso e bastante alcalino (solonétzico).		Cu, Ni, Pb, Zn
11	Chernossolos (Rêndzico)			Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
12	Pradaria e Solos de prado			Cu, Zn
13	Organossolos e outros solos orgânico			Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
14	Solos de florestas			Cd, Cu, Pb, Zn
15	Vários solos			Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
16	Solos marrons			Cd
17	Yermosols	solos aridic.		Cd
18	Solos de prado			Ni, Pb

FONTE: KABATA (2001)

APÊNDICE 6 - ESTUDO DE CASO, SOLO CONTIDOS NA BACIA DO RIO BARIGÜI (Continua)

CLASSE DE SOLO	CARACTERÍSTICAS	COMPOSIÇÃO	FONTE DE METAL	OBSERVAÇÕES
Lva5	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO ÁLICO podzólico A moderado textura argilosa fase floresta subtropical perenifólia relevo ondulado.	Argilas (caulinita) com óxidos de ferro	Cu, Pb, Zn	Pobre em nutrientes. Agricultores utilizam corretivos de acidez (rocha calcária moída)
Lva6	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO ÁLICO pouco profundo A proeminente textura argilosa fase floresta subtropical perenifólia relevo suave ondulado e ondulado.	Argilas (caulinita) com óxidos de ferro	Cu, Pb, Zn	Pobre em nutrientes. Agricultores utilizam corretivos d e acidez (rocha calcária moída)
Lva8	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO ÁLICO pouco profundo A proeminente textura argilosa fase campo subtropical relevo suave ondulado.	Argilas (caulinita) com óxidos de ferro	Cu, Pb, Zn	Pobre em nutrientes. Agricultores utilizam corretivos d e acidez (rocha calcária moída)
Lva12	Associação LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO ÁLICO + CAMBISSOLO ÁLICO Tb substrato sedimentos pleitocênicos ambos A proeminente textura argilosa fase campo subtropical relevo suave ondulado.	Argilas (caulinita) com óxidos de ferro+ Materiais minerais , com horizontes superficiais	Cu, Pb, Zn	Pobre em nutrientes. Agricultores utilizam corretivos d e acidez (rocha calcária moída) Solos com um desenvolvimento de feições muito fraco ou moderado.
Lva13	Associação LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO ÁLICO relevo ondulado + CAMBISSOLO ÁLICO Tb relevo forte ondulado substrato filitos ambos A proeminente textura argilosa fase campo subtropical.	Argilas (caulinita) com óxidos de ferro + Materiais minerais , com horizontes superficiais	Cu, Pb, Zn	Pobre em nutrientes. Agricultores utilizam corretivos d e acidez (rocha calcária moída) Solos com um desenvolvimento de feições muito fraco ou moderado
Led3	LATOSSOLO VERMELHO-ESCURO DISTRÓFICO A textura argilosa fase floresta subtropical perenifólia relevo suave ondulado.	Desenvolve-se de rochas básicas(basalto e diabásio)	Cu, Pb, Zn	Rico em nutrientes (terra roxa)

APÊNDICE 6 - ESTUDO DE CASO, SOLO CONTIDOS NA BACIA DO RIO BARIGÜI (Continuação)

PE4	PODZÓLICO VERMELHO-AMARELO EUTRÓFICO Tb A chernozêmico textura média/argilosa fase floresta subtropical perenifólia relevo forte ondulado e montanhoso.	Composto de ferro, alumínio e matéria orgânica	Zn,Cd, Pb, Cr,Ni	Clima frio e úmido , com vegetação de pinheiros
Pva21	Associação PODZÓLICO VERMELHO-AMARELO ÁLICO Tb textura média/argilosa com cascalho relevo forte ondulado + PODZÓLICO VERMELHO-AMARELO ÁLICO latossólico textura argilosa com cascalho relevo ondulado ambos A moderado fase floresta subtropical perenifólia.	Composto de ferro, alumínio e matéria orgânica	Zn, cd, Pb, Cr ,Ni	Clima frio e úmido , com vegetação de pinheiros
Ca2	CAMBISSOLO ÁLICO Tb A proeminente textura argilosa fase floresta subtropical perenifólia relevo suave ondulado substrato migmatitos.	Materiais minerais , com horizontes superficiais		Solos com um desenvolvimento de feições muito fraco ou moderado
Ca5	CAMBISSOLO ÁLICO Tb A proeminente textura argilosa fase floresta subtropical perenifólia relevo forte ondulado substrato filitos.	Materiais minerais , com horizontes superficiais		Solos com um desenvolvimento de feições muito fraco ou moderado
Ca37	Associação CAMBISSOLO ÁLICO Tb relevo forte ondulado + SOLOS LITÓLICOS DISTRÓFICOS relevo montanhoso ambos A moderado textura argilosa fase campo subtropical substrato filitos.	Materiais minerais , com horizontes superficiais + Presença em rochas basálticas		Solos com um desenvolvimento de feições muito fraco ou moderado Geralmente não apresenta horizonte B, é delgado com um horizonte A de espessura inferior a 30cm, e é assentado diretamente na rocha.
Ca38	Associação CAMBISSOLO ÁLICO Tb + SOLOS LITÓLICOS ÁLICOS Textura média, relevo suave ondulado.	Materiais minerais , com horizontes superficiais + Presença em rochas basálticas		Solos com desenvolvimento de muito fraco ou moderado Geralmente não apresenta horizonte B

APÊNDICE 6 - ESTUDO DE CASO, SOLO CONTIDOS NA BACIA DO RIO BARIGÜI
(Conclusão)

HG2	SOLOS HIDROMÓRFICOS GLEYZADOS INDISCRIMINADOS textura argilosa fase campo e floresta subtropical de várzea relevo plano.	Presença d e óxidos de ferro, devido a decomposição da matéria organica	Pb, Cu, Cd,Ni	Ocorrem em materiais inconsolidados, com influencia de encharcamento prolongado. Pode formar a tabatinga (barro cinzento), usado na matéria prima para indústria de tijolos e cerâmica.
-----	---	--	---------------	--

FONTE: Adaptada de FILL e SANTOS (2002) ; LEPSCH (2002)